

# **Modelização do Transporte de Carga em Polímeros Conjugados**

por

António Mário Lourenço da Fonseca Almeida

Licenciado em Física (Universidade de Coimbra) 1990  
Mestre em Física Tecnológica (Universidade de Coimbra) 1994

Tese de dissertação  
para obtenção do grau de

Doutor em Ciências

pela

UNIVERSIDADE DO MINHO

2003

## Resumo

### Modelização do Transporte de Carga em Polímeros Conjugados

Ao longo da última década tem-se assistido a um enorme desenvolvimento das tecnologias de computação, ao ponto de os supercomputadores de ontem serem ultrapassados em desempenho pelos computadores pessoais de hoje. Tais avanços permitiram-nos efectuar modelizações do transporte de carga eléctrica em moléculas poliméricas conjugadas (com centenas de átomos e muitas centenas de electrões) e em redes poliméricas (com dezenas de milhares de moléculas de polímero), com recurso a meios computacionais modestos (estações de trabalho e computadores pessoais), cujos resultados são apresentados nesta Tese.

Ao nível molecular, foi utilizado um método quântico auto-consistente de dinâmica molecular, em que o cálculo da estrutura electrónica é feito a nível da aproximação CNDO ("Complete Neglect of Differential Overlap"), para se estudar as propriedades associadas ao transporte de carga no poli(para-fenil-vinileno) (PPV) e no polidiacetileno (PDA). Foram, assim, calculados os potenciais de ionização e as afinidades electrónicas; foram observadas as alterações estruturais induzidas nas moléculas pela injeção de cargas eléctricas e a distribuição das cargas injectadas ao longo das moléculas; e foi estudado o efeito da aplicação de um campo eléctrico na mobilidade de carga intramolecular.

Ao nível mesoscópico, foram construídas redes poliméricas com diferentes microestruturas e foi utilizado um método de Monte Carlo apropriado para simular a injeção de carga bipolar nestas redes, bem como para monitorizar o seu transporte e recombinação. Os resultados destas simulações fornecem informações sobre os efeitos da textura da microestrutura e das propriedades moleculares na competição entre os processos de transporte, armazenamento e recombinação de carga em camadas poliméricas de equipamentos optoelectrónicos, tais como díodos electroluminescentes, cujo meio activo é constituído por moléculas de polímeros conjugados.

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Teoria das orbitais moleculares</b>	<b>7</b>
2.1	A Equação de Schrödinger . . . . .	7
2.2	Resolução aproximada da Equação de Schrödinger . . . . .	12
2.2.1	O Hamiltoniano . . . . .	13
2.2.2	A função de onda do sistema . . . . .	15
2.2.3	A aproximação de Hartree-Fock . . . . .	17
2.2.4	O método LCAO - as equações de Roothaan . . . . .	27
2.2.5	Densidade electrónica de carga . . . . .	30
2.2.6	Base de funções de onda . . . . .	30
2.2.7	A aproximação ZDO . . . . .	32
2.3	Métodos de aproximação semi-empíricos . . . . .	34
2.3.1	O método CNDO . . . . .	35
2.3.2	O método INDO . . . . .	38
2.3.3	Processo de cálculo auto-consistente . . . . .	39
2.3.4	Energia . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Método de dinâmica molecular</b>	<b>43</b>
3.1	Método de relaxação . . . . .	43
3.2	Algoritmo de Verlet . . . . .	45
3.3	Algoritmo de Verlet modificado . . . . .	46
3.3.1	Com amortecimento . . . . .	46
3.3.2	Algoritmo de velocidade . . . . .	47
3.4	Escala de tempo . . . . .	48
<b>4</b>	<b>O programa CHEMOS</b>	<b>49</b>
4.1	Métodos de cálculo . . . . .	50
4.1.1	Integrais de Coulomb e suas derivadas . . . . .	51

4.1.2	Integrais de sobreposição e suas derivadas . . . . .	51
4.1.3	Transformações de coordenadas . . . . .	52
4.2	Estrutura do programa . . . . .	53
4.3	Método de convergência . . . . .	55
4.4	Carga atômica de Mulliken . . . . .	55
4.5	Campo eléctrico exterior . . . . .	56
4.6	Outras aproximações . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Transporte de carga à escala molecular</b>	<b>59</b>
5.1	Introdução . . . . .	59
5.2	Propriedades moleculares do polidiacetileno (PDA) e do poli(p-fenil-vinileno) (PPV) . . . . .	62
5.2.1	Geometria e estrutura molecular . . . . .	62
5.2.2	Padrões de dimerização . . . . .	66
5.2.3	Cargas atômicas de Mulliken . . . . .	67
5.3	Efeitos da injeção de cargas . . . . .	70
5.3.1	Estados moleculares . . . . .	70
5.3.2	Padrões de dimerização . . . . .	72
5.3.3	Distribuição de cargas de Mulliken . . . . .	77
5.4	Mobilidade eléctrica . . . . .	94
5.4.1	Critério e método de estimativa da mobilidade eléctrica . . . . .	94
5.4.2	Limites inferiores de campo para a mobilidade de carga . . . . .	95
5.4.3	Regimes de mobilidade de carga . . . . .	95
5.4.4	Comparação com resultados experimentais . . . . .	103
5.5	Energias . . . . .	105
5.5.1	Injeção de carga e relaxação estrutural . . . . .	106
5.5.2	Energia de ionização e afinidade electrónica . . . . .	116
5.5.3	Injeção sucessiva de cargas numa cadeia . . . . .	116
5.6	Processos de excitação . . . . .	117
5.7	Conclusões . . . . .	120
<b>6</b>	<b>Transporte de carga bipolar à escala mesoscópica</b>	<b>123</b>
6.1	Introdução . . . . .	123
6.2	O modelo . . . . .	126
6.2.1	Distâncias intermoleculares . . . . .	126
6.2.2	Construção de redes poliméricas . . . . .	129
6.2.3	Regras para a injeção, o transporte e a recombinação de cargas . . . . .	135
6.2.4	Teste do programa de simulação . . . . .	142
6.3	Ensaio com o modelo . . . . .	144
6.3.1	Recombinações . . . . .	146
6.3.2	Estatística de condução . . . . .	157
6.3.3	Distribuição do campo eléctrico . . . . .	167

6.4	Conclusões . . . . .	170
6.5	Sugestões de aperfeiçoamento do modelo mesoscópico . . . . .	171
6.5.1	Propriedades moleculares . . . . .	172
6.5.2	Construção de microestruturas . . . . .	172
6.5.3	Regras de injeção, transporte e recombinação de cargas . . .	174
<b>A</b>	<b>Tabelas de energias</b>	<b>177</b>
A.1	Injeção de cargas e relaxação estrutural . . . . .	178
A.2	Injeção de segunda carga . . . . .	182
	<b>Lista de Figuras</b>	<b>183</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>186</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O anúncio, em 1977 [1], da descoberta de polímeros condutores intrínsecos (PCI) [2] abriu as portas a uma nova classe de materiais, vindo a valer o Prémio Nobel da Química 2000 a Hideki Shirakawa [3], a Alan G. MacDiarmid [2] e a Alan J. Heeger [4].

As propriedades de condução eléctrica exibidas pelos PCI advêm da combinação do carácter conjugado das cadeias poliméricas (alternância de ligações simples e dupla ou tripla ao longo da cadeia) com a oxidação ou a redução dessas mesmas cadeias por espécies químicas introduzidas no polímero, que são designadas de dopantes, por analogia com os semicondutores inorgânicos.

Para além de uma vasta gama de aplicações [5], substituindo com vantagens várias em termos de eficiência e durabilidade tecnologias algo mais antigas, os PCI oferecem ainda a possibilidade de um fino controlo no crescimento da sua microes-

trutura que, associado ao baixo preço e facilidade de processamento, tornam estes materiais alvo do interesse académico e industrial. As suas propriedades electrónicas, químicas, ópticas e mecânicas permitem produzir materiais "à medida" em termos das características exigidas ao seu funcionamento como meio activo em dispositivos de electrónica (díodos e transístores) [6][7], como fotodíodo [8], como sensores químicos [9] e bioquímicos [10], ou mesmo como laser [11][12]. Aguarda-se a descoberta de uma possível utilização como supercondutor. Um primeiro anúncio em 2001 [13], além de carecer de verificação e confirmação, está incluído num extenso rol de publicações que, após uma investigação à autenticidade dos resultados publicados [14][15], foi declarado fraudulento [16].

Mas é como LED ("Light Emitting Diode") que os PCI têm conhecido o maior sucesso nos tempos mais recentes [17] [18][19][20], com especial relevo para o poli(p-fenil-vinileno) (PPV). Neste tipo de aplicação, em que desde há largos anos os LCDs ("Liquid Crystal Display") têm sido a solução tecnológica quase exclusiva, muitos objectos do nosso quotidiano podem a qualquer momento surgir equipados com ecrãs de OLEDs ("Organic LEDs"), como por exemplo os mostradores de painéis de instrumentos (desde automóveis a electrodomésticos), os ecrãs de telemóveis e máquinas fotográficas digitais e, supremo desejo dos seus utilizadores, os monitores dos computadores portáteis.

Face aos LCDs, os ecrãs OLED apresentam mais brilho e melhor contraste, além de poderem ser vistos de ângulos muito abertos e de dispensarem a iluminação de



fundo, o que se traduz em consumos reduzidos, aumentando por isso a autonomia das baterias. O processo de fabrico é mais simples e pode tornar-se menos oneroso para estes novos componentes [21]. Além de compactos, os ecrãs OLED podem ser feitos em substrato plástico, conferindo-lhes flexibilidade e robustez. O efeito de latência da imagem num LCD prejudica a sua aplicação em vídeo, por dar a sensação de que a imagem é arrastada, enquanto que os ecrãs orgânicos têm um tempo de resposta muito mais baixo, não padecendo daquele mal. A baixas temperaturas, os LCDs perdem eficácia, os OLEDs não. Finalmente, com os OLEDs não há, virtualmente, limitações quanto à dimensão física de um ecrã [21][22][23].

Por tudo isto, e se há mais de uma década que se conhece o efeito de electroluminescência em polímeros, por que ainda não está esta tecnologia no mercado?

Os progressos obtidos nesta nova tecnologia têm sido essencialmente empíricos, seja no que diz respeito à selecção dos polímeros mais adequados e aos materiais usados como eléctrodos, seja nos processos de polimerização e de construção das microestruturas poliméricas que vão proceder ao transporte de cargas eléctricas. Problemas vários foram sendo resolvidos ao longo destes anos, como por exemplo, a elevada reactividade dos PCIs com o oxigénio, o que exige uma boa selagem dos materiais; a durabilidade dos dispositivos, que já é da ordem das milhares de horas [24]; a eficiência de luminescência que sempre foi baixa, mas é hoje bastante maior que há uns anos [24] e, sobretudo, é menos desequilibrada nas várias cores, o que é relevante para os ecrãs policromáticos [25][26][27]. Ultrapassados que estão estes e outros problemas

associados à tecnologia OLED e à sua produção à escala industrial, a sua introdução no mercado será sem dúvida bem sucedida.

Porém, os mecanismos de injeção, transporte e recombinação de cargas não estão ainda suficientemente estudados. Estamos num estágio em que terá sido alcançada a maturidade no processo de fabrico, mas em que o conhecimento fundamental dos fenómenos físicos associados ainda tem uma palavra importante a dizer no desenvolvimento imediato.

O trabalho que aqui apresentamos, é o resultado dos estudos feitos à escala molecular das propriedades associadas ao transporte de carga em polímeros condutores, que possam ser usados como material activo em componentes optoelectrónicos, nomeadamente LEDs. A base de conhecimentos adquirida, permitiu que, numa segunda fase, essas propriedades fossem incluídas num modelo de funcionamento de um LED a uma escala mesoscópica. Este modelo compreende a injeção contínua de pares de cargas positivas e negativas numa microestrutura polimérica; o transporte dessas cargas, que é efectuado por saltos entre cadeias de polímero; e um mecanismo simples de recombinação de cargas.

No Capítulo 2, começaremos por enunciar brevemente os princípios fundamentais do método Hartree-Fock para a resolução da equação de Schrödinger, a que se sucedem métodos de aproximação que permitam a solução de problemas de muitos átomos (uma molécula com centenas de átomos) por um computador, em tempo útil. No capítulo seguinte será descrito um método de dinâmica molecular que utiliza as forças

interatômicas provenientes da resolução aproximada da equação de Schrödinger, para determinar a estrutura molecular que minimiza a energia do sistema.

Os métodos de cálculo de química quântica [28] e de dinâmica molecular [29] referidos estão engenhosamente combinados num programa de computador denominado CHEMOS [30], de cujo funcionamento será feito um resumo no Capítulo 4.

O Capítulo 5 será o palco da apresentação dos resultados das simulações de cadeias poliméricas isoladas de PPV e de polidiacetileno (PDA), com um número de unidades variável. As estruturas moleculares obtidas, os efeitos da injeção de um número variável de cargas eléctricas nessas estruturas e as energias associadas a esses processos, são alguns dos aspectos abordados. Os efeitos da aplicação de campos eléctricos intensos numa cadeia com cargas injectadas, serão também objecto de análise, permitindo, nomeadamente, identificar dois regimes de mobilidade de carga intramolecular.

No Capítulo 6 será feita uma descrição detalhada do modelo desenvolvido para a simulação da injeção, transporte e recombinação de carga bipolar, à escala mesoscópica, em redes poliméricas com diferentes texturas desenvolvidas para o efeito. Os resultados das simulações do transporte de carga à escala molecular foram incluídos neste modelo e permitiram estudar o efeito da alteração das propriedades moleculares nos resultados das simulações à escala mesoscópica. Concluiremos este Capítulo com algumas sugestões de melhoramentos a introduzir no modelo mesoscópico.

Esta Tese mostra a contribuição valiosa de um método de dinâmica molecular

quântico para o estudo do transporte da carga em polímeros conjugados, tanto à escala molecular como à escala mesoscópica, fornecendo informações que não poderiam ser obtidas experimentalmente.

## Capítulo 2

# Teoria das orbitais moleculares

### 2.1 A Equação de Schrödinger

Segundo Lorde William Thomson Kelvin (1824-1907), no final do séc. XIX a física estaria no essencial concluída. Restava apurar uns detalhes quanto à correcta descrição teórica do espectro da radiação de corpo negro e do efeito fotoeléctrico, e obter resultados das experiências de Michelson e Morley.

Max Planck (1858-1947) deu resposta ao primeiro desafio, de uma forma que ele próprio relutantemente aceitou, inaugurando a Teoria Quântica nos primeiros dias do séc. XX [31]. Na sequência, Albert Einstein (1879-1955) explicou o efeito fotoeléctrico valendo-se dos quanta de Planck [32].

Entretanto, em 8 de Novembro de 1895, Wilhelm Röntgen (1845-1923) descobriu os raios-X [33] e poucas semanas depois Henri Becquerel (1852-1908) detectava a

radioactividade proveniente de sais de urânio [34]. Nesse mesmo ano, Pieter Zeeman (1865-1943) alcançava o que se tornara uma grande frustração para Michael Faraday (1791-1867): a separação de linhas espectrais quando sujeitas a campos magnéticos, no que ficou conhecido como o efeito Zeeman [35]. No ano seguinte, Joseph John Thomson (1856-1940) identificava o electrão como a partícula dos raios catódicos [36].

Estes e outros acontecimentos abalaram irremediavelmente a convicção kelviniana.

Seguiram-se anos de muitas ideias bem como de descobertas que inventaram novos rumos: as teorias da relatividade, a plena afirmação do átomo sobre o qual existia grande controvérsia, o abandono da teoria do éter, o desvio para o vermelho da radiação emitida pelas galáxias distantes, etc.

Contudo, só no findar do primeiro quartel do séc. XX é estabelecida a Mecânica Quântica (M. Q.). Em 1925, Wolfgang Pauli (1900-1958) postula o Princípio de Exclusão, enquanto Louis de Broglie (1892-1987) reconhece a dualidade onda-corpúsculo; em 1927, George Thomson (1892-1975) e, independentemente, Davisson e Germer anunciam a difracção de electrões [37], Werner Heisenberg (1901-1976) enuncia o Princípio de Incerteza e Max Born (1882-1970) dá uma interpretação estatística à função de onda [38]. Estava em plena ebulição o caldo de que iria emergir uma nova física.

Pode datar-se o nascimento da Mecânica Quântica com o Congresso Solvay em

Outubro de 1927 em Bruxelas<sup>1</sup>. Tendo como participantes os mais ilustres físicos da época [39], nele foram discutidos, entre outros assuntos por ventura mais em voga, todos os mais recentes desenvolvimentos da novel mecânica de matrizes e da mecânica ondulatória, que afinal são equivalentes [38].

Já então se haviam desenvolvido modelos assaz pitorescos para descrever as riscas espectrais do átomo de hidrogénio e outros fenómenos, inclusive era acolhida a ideia de as partículas serem também ondas.

Classicamente, se se conhecem a velocidade e a posição de um sistema, bem como as forças a que está sujeito, é possível determinar a sua evolução no tempo. Segundo a M. Q., um sistema descrito por uma função de onda e sujeito às interacções descritas por operadores que nela actuam, tem os operadores velocidade e posição sob a forma de matrizes, cujo produto não é comutativo. Deste modo, não é possível preparar estados de um sistema em que seja possível medir com precisão arbitrária a posição e a quantidade de movimento. Consequentemente, deixa de fazer sentido a noção de trajectória.

Em 1926, Erwin Schrödinger (1887-1961) propõe uma equação de onda não relativística

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

segundo a qual a acção do Hamiltoniano  $\hat{H}$  (que contém todas as interacções intrínsecas e extrínsecas do sistema) sobre a função de onda  $\Psi$  do sistema determina a sua

---

<sup>1</sup>Emilio Segrè (1905-1989) defende que terá sido semanas antes, na Conferência Internacional de Física em Como, Itália, onde Einstein primou pela ausência como protesto político contra Mussolini.

evolução no tempo (designado pela letra  $t$ ). A constante  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . A formulação relativística [40] surge com Paul Dirac (1902-1984) em 1928 [39].

Posteriormente, Born sugere uma interpretação probabilística da função de onda tal que  $|\Psi|^2$  representa uma densidade de probabilidade e  $|\Psi|^2 d\tau$  é a probabilidade de encontrar o sistema no elemento de volume  $d\tau$ .

Classicamente, a energia de um sistema de  $n$  partículas é a soma das energias cinética,  $T$ , e potencial,  $V$ ,

$$E = T + V = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i>j} V_{ij} \quad , \quad (2.2)$$

em que  $p_i$  é a quantidade de movimento de uma partícula de massa  $m_i$  que interage com as outras partículas através do potencial  $V_{ij}$ . A proposta de Schrödinger faz substituir  $T$  e  $V$  por operadores hermiticos  $\hat{T}$  e  $\hat{V}$  que actuam sobre a função de onda<sup>2</sup>

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i>j} \hat{V}_{ij}(x, y, z) \quad (2.3)$$

sendo  $\nabla_i^2$  o operador Laplaciano que em coordenadas cartesianas tem a forma

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad . \quad (2.4)$$

A equação (2.1) é então uma equação diferencial envolvendo derivadas de 1ª ordem em relação ao tempo e derivadas de 2ª ordem em relação às coordenadas

---

<sup>2</sup>A formulação do operador energia cinética pode ser visto na ref. [38], pg. 145 e seguintes.



espaciais (as equações clássicas das ondas e a equação fundamental da dinâmica são equações diferenciais de 2ª ordem).

Se o Hamiltoniano não depender explicitamente do tempo (basta que o operador  $\hat{V}$  não dependa do tempo) pode usar-se o método da separação de variáveis, isto é, escreve-se a função de onda do sistema de  $n$  partículas na forma

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t) = \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) f(t) \quad , \quad (2.5)$$

substitui-se na equação (2.1) e dividem-se ambos os membros por  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t)$ .

Como resultado obtém-se a seguinte equação

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = \frac{1}{\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)} \left[ \hat{T} + \hat{V} \right] \Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad . \quad (2.6)$$

O primeiro membro da equação (2.6) só depende da variável  $t$  e o segundo é só função das coordenadas de posição  $\vec{r}$ . Então, e porque  $\vec{r}$  e  $t$  são independentes, ambos os membros da equação devem ser iguais a uma constante  $E$  com as dimensões de uma energia, uma vez que  $\hbar$  tem as dimensões de *energia*  $\times$  *tempo*.

Assim, tem-se por um lado

$$i\hbar \frac{df(t)}{dt} = E f(t) \quad (2.7)$$

que, por integração, resulta no factor de fase

$$f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E(t-t_0)} \quad (2.8)$$

e por outro lado, a parte espacial da função de onda  $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  satisfaz uma equação de valores próprios da energia, mais conhecida por equação de Schrödinger

independente do tempo:

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = E\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \quad . \quad (2.9)$$

## 2.2 Resolução aproximada da Equação de Schrödinger

Se para o átomo mais simples, como é o átomo de hidrogénio  ${}^1_1\text{H}$ , a equação de Schrödinger tem solução exacta, para outros átomos polieletrónicos a resolução desta equação torna-se deveras complicada, exigindo a introdução de várias aproximações que permitam abreviar os cálculos sem prejuízo da validade do resultado.

Pode considerar-se uma molécula como um sistema composto por vários átomos, em que cada um dos átomos é constituído por um núcleo e vários electrões. A resolução da equação de Schrödinger deste sistema de partículas é ainda mais complicada, dado que o número de termos a calcular cresce em número e em complexidade: uma molécula com  $N$  núcleos e  $n$  electrões corresponde a  $3N + 3n$  variáveis espaciais na equação diferencial (2.9). Assim, têm sido desenvolvidas várias técnicas para a resolução aproximada da equação de Schrödinger consoante o tipo de molécula em estudo.

Na construção do Hamiltoniano do sistema deverão ser consideradas todas as interacções entre todos os pares de partículas bem como as energias cinéticas de todas as partículas, e uma solução  $\Phi_k$  da equação (2.9) deverá descrever o estado de

energia  $E_k$  desse sistema de partículas.

### 2.2.1 O Hamiltoniano

De uma forma genérica, consideremos uma molécula com  $N$  núcleos e  $n$  electrões.

Sendo  $M_I$  a massa do núcleo  $I$  e  $m_e$  a massa do electrão, o Hamiltoniano é dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{I=1}^N \left( -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \right) + \sum_{I>J} \hat{V}_{IJ}(x, y, z) + \sum_{i,J} \hat{V}_{iJ}(x, y, z) + \\ & + \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i>j} \hat{V}_{ij}(x, y, z) . \end{aligned} \quad (2.10)$$

Os termos contidos na expressão (2.10) são a energia cinética total dos  $N$  núcleos, a energia potencial de interacção entre os núcleos, a energia potencial de interacção entre os núcleos e os electrões, a energia cinética total dos  $n$  electrões e a energia potencial de interacção entre os electrões, respectivamente. Por serem pequenos face às interacções electrostáticas, não se consideram no Hamiltoniano os termos devidos às interacções spin-spin ou ao acoplamento spin-orbital. Como decorre da leitura da expressão (2.10), os índices em letra minúscula referem-se aos electrões e os índices em letra maiúscula referem-se aos núcleos.

Os operadores energia potencial do Hamiltoniano (2.10) quando expressos em unidades atómicas [41]<sup>3</sup> são dados por

$$\hat{V}_{IJ} = \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} = \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.11)$$

---

<sup>3</sup>As unidades atómicas são a massa do electrão,  $m_e$ , o raio de Bohr,  $a_0$ , e a carga do electrão,  $e$ ; a unidade de energia é o Hartree que é definido como a energia de interacção de duas cargas separadas por  $a_0$ . Assim, numericamente,  $m_e = a_0 = e = \hbar = 1$ .

$$\hat{V}_{iJ} = -\frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} = -\frac{Z_J}{r_{iJ}} \quad (2.12)$$

$$\hat{V}_{ij} = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \quad , \quad (2.13)$$

em que  $Z_I$  representa o número atómico do átomo  $I$ .

## A aproximação de Born-Oppenheimer

Tendo os núcleos uma massa que é três ordens de grandeza superior à massa dos electrões, é de esperar que aqueles se movimentem muito mais lentamente do que estes. Daqui decorre que se pode considerar que os electrões se ajustam tão rapidamente a qualquer alteração das posições relativas dos núcleos que os termos nucleares do Hamiltoniano (1º e 2º termos de (2.10)) são constantes, e mais, que a energia cinética dos núcleos pode ser desprezada. Assim, são separados os termos exclusivamente nucleares dos electrónicos.

Com esta primeira simplificação, devida a Born e a Robert Oppenheimer (1904-1967) (B-O) [42], o problema passa a ser a resolução da equação

$$\hat{H}_{el}\Phi_{el} = \left\{ \sum_{i,J} \hat{V}_{iJ}(x,y,z) + \sum_{i=1}^n \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i>j} \hat{V}_{ij}(x,y,z) \right\} \Phi_{el} = E_{el}\Phi_{el} \quad (2.14)$$

reduzindo o Hamiltoniano (2.9) ao Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_{el}$ , isto é, consideram-se os electrões no campo dos núcleos fixos. A separação do movimento dos electrões do movimento nuclear, isto é, a aproximação B-O, torna possível que a função de onda descreva os estados electrónicos também em função das coordenadas nucleares, mas não das suas derivadas, daí ser designada por  $\Phi_{el}$ .

A energia total do sistema é então a soma da energia electrónica  $E_{el}$  com a energia de repulsão electrostática dos núcleos

$$E = E_{el} + \sum_{I>J} V_{IJ}(x, y, z) \quad . \quad (2.15)$$

### 2.2.2 A função de onda do sistema

Uma função de onda que seja solução da equação (2.14) é um vector do espaço de Hilbert das funções complexas de variável real e quadrado integrável. Para que essa solução seja fisicamente aceitável, deverá ser uma função de onda contínua e com derivadas contínuas, finita e antissimétrica na permutação de dois electrões.

Um primeiro passo na busca de uma solução para a equação (2.14) será considerar que a função de onda  $\Phi$ <sup>4</sup>, que é função dos  $n$  electrões, pode ser obtida a partir de funções  $\varphi_i$  de um electrão.

Seja

$$\Phi = \varphi_1(1) \times \varphi_2(2) \times \dots \times \varphi_n(n) \quad (2.16)$$

em que o índice inferior identifica a função de onda, e o número entre parêntesis se refere ao electrão. A expressão (2.16) é designada por produto de Hartree [43].

Por serem indistinguíveis, os electrões são descritos pela estatística de Fermi-Dirac, pelo que a função de onda tem de ser simétrica ou antissimétrica pela permuta de dois electrões. Cumulativamente, e para que seja devidamente atendido o Princípio

---

<sup>4</sup>Omitiremos, por não causar ambiguidade, o índice  $el$  da função de onda.

de Exclusão de Pauli, deve ser introduzido um termo de spin nas funções de onda electrónicas que, por ser independente das coordenadas espaciais, será multiplicativo.

Todos estes requisitos são elegantemente condensados no determinante de Slater [44], que para um sistema de  $2n$  electrões é

$$\Phi(1, 2, \dots, 2n) = \mathcal{N} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) & \dots & \varphi_n(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \dots & \dots & \varphi_n(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(2n)\alpha(2n) & \varphi_1(2n)\beta(2n) & \dots & \dots & \varphi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (2.17)$$

em que  $\mathcal{N} = [(2n)!]^{-1/2}$  é o factor de normalização (isto é,  $\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^* \Phi \, d\tau = 1$ ) e  $\alpha$  e  $\beta$  representam os estados de spin  $+1/2$  e  $-1/2$ , respectivamente.

Na forma de determinante estão contidas todas as permutações das coordenadas espaciais e de spin de todos os electrões e decorre das propriedades do determinante que

$$\Phi(\dots, i, j, \dots) = -\Phi(\dots, j, i, \dots) \quad , \quad (2.18)$$

por ser equivalente à troca de duas linhas, obedecendo assim à antissimetria exigida. Também nesta forma, a interpretação probabilística da função de onda é atendida, dado que cada parcela do determinante representa uma possível configuração alternativa do sistema. O Princípio de Exclusão decorre do facto de o determinante ser nulo se tiver duas linhas iguais.

A notação da equação (2.17) pode simplificar-se representando apenas o produto dos elementos diagonais

$$\Phi(1, 2, \dots, 2n) = |\varphi_1(1)\alpha(1) \cdot \varphi_1(2)\beta(2) \cdot \dots \cdot \varphi_n(2n)\beta(2n)| \quad , \quad (2.19)$$

ficando implícito o factor de normalização. Na literatura é usual condensar ainda mais a notação usando  $\varphi$  em vez de  $\varphi\alpha$  e  $\bar{\varphi}$  para indicar  $\varphi\beta$ :

$$\Phi(1, 2, \dots, 2n) = |\varphi_1(1) \cdot \bar{\varphi}_1(2) \cdot \dots \cdot \varphi_n(2n-1) \cdot \bar{\varphi}_n(2n)| \quad , \quad (2.20)$$

ou simplesmente

$$\Phi(1, 2, \dots, 2n) = |\varphi_1 \cdot \bar{\varphi}_1 \cdot \dots \cdot \varphi_n \cdot \bar{\varphi}_n| \quad . \quad (2.21)$$

### 2.2.3 A aproximação de Hartree-Fock

Deixando para mais tarde as condições específicas e o tipo de funções usadas como funções de onda, impõe-se agora um tratamento aos termos que resultam da aplicação do Hamiltoniano à função de onda para obter as equações que permitam o cálculo de  $E_{el}$  por um programa de computador.

Genericamente, o valor de  $E_{el}$  da expressão (2.15) será dado por

$$E_{el} = \int \Phi^* \hat{H}_{el} \Phi d\tau \quad (2.22)$$

que, na notação *bra-ket* de Dirac [40], fica

$$E_{el} = \langle \Phi | \hat{H}_{el} | \Phi \rangle \quad . \quad (2.23)$$

Considerando os termos do Hamiltoniano electrónico definidos atrás, a expressão anterior passa a ser

$$E_{el} = \left\langle \Phi \left| \sum_{i,J} \left( -\frac{Z_J}{r_{iJ}} \right) + \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi \right\rangle . \quad (2.24)$$

O Hamiltoniano da expressão (2.24) pode ser separado em duas partes, uma,  $\hat{H}_1$ , com os termos que operam sobre um electrão, a outra,  $\hat{H}_2$ , com os termos que misturam as coordenadas de dois electrões:

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 , \quad (2.25)$$

sendo então  $\hat{H}_1$  e  $\hat{H}_2$  dados por

$$\hat{H}_1 = \sum_{i,J} \left( -\frac{Z_J}{r_{iJ}} \right) + \sum_i \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (2.26)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.27)$$

e finalmente obtemos

$$E_{el} = \left\langle \Phi \left| \hat{H}_1 + \hat{H}_2 \right| \Phi \right\rangle = \left\langle \Phi \left| \hat{H}_1 \right| \Phi \right\rangle + \left\langle \Phi \left| \hat{H}_2 \right| \Phi \right\rangle . \quad (2.28)$$

### Método restrito para camada fechada

Para a resolução da equação (2.24) para um sistema constituído por  $N$  núcleos e  $2n$  electrões, comecemos por considerar a função de onda  $\Phi$  dada pelo determinante de Slater da expressão (2.17), em que cada uma das  $n$  funções de onda  $\varphi_i$  descreve



dois electrões. Considere-se ainda, sem perda de generalidade, que as funções de onda  $\varphi_i$  constituem uma base ortonormada, isto é

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad , \quad (2.29)$$

em que  $\delta_{ij}$  é o símbolo delta de Kronecker, que é igual a 1 se  $i = j$  e é igual a zero se  $i \neq j$ .

O Hamiltoniano  $\hat{H}_1$  pode ser reescrito como

$$\hat{H}_1 = \sum_i^{2n} \hat{H}^{core}(i) \quad , \quad (2.30)$$

em que

$$\hat{H}^{core}(i) = \sum_J^N \left( -\frac{Z_J}{r_{iJ}} \right) + \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \quad (2.31)$$

ou seja,  $\hat{H}^{core}(i)$  é o Hamiltoniano que descreve o movimento do electrão  $i$  no campo criado pelos núcleos. O núcleo  $J$  tem carga eléctrica  $Z_J$ .

A energia correspondente ao Hamiltoniano  $\hat{H}_1$  será

$$\langle \Phi | \hat{H}_1 | \Phi \rangle = \sum_i^{2n} \langle \Phi | \hat{H}^{core}(i) | \Phi \rangle \quad . \quad (2.32)$$

Todavia, não será necessário calcular  $2n$  termos. Dada a indistinguibilidade dos electrões, bastará calcular o integral para o electrão 1 e multiplicar por  $2n$ , isto é

$$\langle \Phi | \hat{H}_1 | \Phi \rangle = 2n \langle \Phi | \hat{H}^{core}(1) | \Phi \rangle \quad . \quad (2.33)$$

Substituindo  $\Phi$  na expressão anterior pelo respectivo determinante de Slater,

obtemos um somatório

$$\left\langle \Phi \left| \hat{H}_1 \right| \Phi \right\rangle = [(2n-1)!]^{-1} \left\langle |\varphi_1 \cdot \bar{\varphi}_1 \cdot \dots \cdot \varphi_n \cdot \bar{\varphi}_n| \left| \hat{H}^{core}(1) \right| |\varphi_1 \cdot \bar{\varphi}_1 \cdot \dots \cdot \varphi_n \cdot \bar{\varphi}_n| \right\rangle \quad (2.34)$$

cujos termos não nulos são aqueles em que o *bra* e o *ket* são permutações idênticas das funções de onda da base, dado que esta é ortonormada. No final, este somatório terá  $2n$  parcelas, cada uma das quais será do tipo

$$H_{ii} = \int \varphi_i(1)^* \hat{H}^{core}(1) \varphi_i(1) d\tau_1 \quad , \quad (2.35)$$

resultando os integrais das restantes funções de onda na unidade. Da expressão anterior também já não fazem parte as funções de onda de spin, dado que  $\hat{H}^{core}$  é independente do spin e logo a integração dos termos de spin também resulta na unidade. Assim, as  $2n$  parcelas são afinal  $n$  orbitais cada uma comportando dois electrões.

Em conclusão, podemos dizer que o Hamiltoniano  $\hat{H}_1$  tem como valor expectável

$$\left\langle \Phi \left| \hat{H}_1 \right| \Phi \right\rangle = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} \quad (2.36)$$

sendo  $H_{ii}$  a energia de um electrão na orbital  $\varphi_i$ .

Por sua vez, o Hamiltoniano  $\hat{H}_2$  gera  $(1/2)(2n)(2n-1)$  termos de repulsão que, mais uma vez porque os electrões são indistinguíveis, têm todos igual contributo. Assim,

$$\begin{aligned} \left\langle \Phi \left| \hat{H}_2 \right| \Phi \right\rangle &= (1/2)(2n)(2n-1) \left\langle \Phi \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Phi \right\rangle \\ &= (1/2) [(2n-2)!]^{-1} \left\langle |\varphi_1 \cdot \bar{\varphi}_1 \cdot \dots \cdot \varphi_n \cdot \bar{\varphi}_n| \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |\varphi_1 \cdot \bar{\varphi}_1 \cdot \dots \cdot \varphi_n \cdot \bar{\varphi}_n| \right\rangle \end{aligned} \quad (2.37)$$

Tal como anteriormente, a ortogonalidade das funções de onda reduz o número de termos possíveis na expansão do somatório da expressão (2.37) àqueles cujas permutações no *bra* e no *ket* são idênticas ou cujas permutações apenas diferem na troca dos electrões 1 e 2.

No primeiro caso, quando as permutações são idênticas, a atribuição dos electrões 1 e 2 às orbitais de spin resulta em  $(2n - 2)!$  termos, cancelando assim o factor  $[(2n - 2)!]^{-1}$ . Caso os electrões 1 e 2 sejam descritos pelas funções de onda espaciais  $\varphi_i$  e  $\varphi_j$ , qualquer deles pode ter spin  $\alpha$  ou  $\beta$ , pelo que haverá quatro termos qualquer deles igual a  $J_{ij}/2$ , sendo

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \iint \varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\varphi_i(1)\varphi_j(2)d\tau_1d\tau_2 \\ &= (ij \mid ij) \quad . \end{aligned} \quad (2.38)$$

Se os electrões estão na mesma orbital  $\varphi_i$  têm de possuir diferentes spins, pelo que assim haverá dois termos  $J_{ii}/2$ . Assim, a contribuição total destes termos é

$$4 \times \sum_i \sum_{j(\neq i)} \frac{1}{2} J_{ij} + 2 \times \sum_i \sum \frac{1}{2} J_{ii} = 2 \times \sum_i \sum_{j(\neq i)} J_{ij} + \sum_i J_{ii} \quad . \quad (2.39)$$

e representam a energia de repulsão de Coulomb entre as distribuições de carga dadas por  $\varphi_i^*\varphi_i$  e  $\varphi_j^*\varphi_j$ .

No segundo caso, se os electrões tiverem diferentes orbitais espaciais, temos as seguintes quatro possibilidades

$$\begin{aligned}
& \left\langle \dots \cdot \varphi_i(1)\alpha(1) \cdot \dots \cdot \varphi_j(2)\alpha(2) \cdot \dots \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \dots \cdot \varphi_j(1)\alpha(1) \cdot \dots \cdot \varphi_i(2)\alpha(2) \cdot \dots \right\rangle \\
& \left\langle \dots \cdot \varphi_i(1)\alpha(1) \cdot \dots \cdot \varphi_j(2)\beta(2) \cdot \dots \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \dots \cdot \varphi_j(1)\beta(1) \cdot \dots \cdot \varphi_i(2)\alpha(2) \cdot \dots \right\rangle \\
& \left\langle \dots \cdot \varphi_i(1)\beta(1) \cdot \dots \cdot \varphi_j(2)\alpha(2) \cdot \dots \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \dots \cdot \varphi_j(1)\alpha(1) \cdot \dots \cdot \varphi_i(2)\beta(2) \cdot \dots \right\rangle \\
& \left\langle \dots \cdot \varphi_i(1)\beta(1) \cdot \dots \cdot \varphi_j(2)\beta(2) \cdot \dots \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \dots \cdot \varphi_j(1)\beta(1) \cdot \dots \cdot \varphi_i(2)\beta(2) \cdot \dots \right\rangle
\end{aligned}$$

mas os segundo e terceiro termos são nulos ao calcular os integrais das funções de spin.

Os restantes, além de serem negativos por resultarem de permutações com diferentes paridades (note-se que o *bra* pode ser obtido por uma permutação operada no *ket*), contribuem cada qual com  $-K_{ij}/2$ , sendo

$$\begin{aligned}
K_{ij} &= \iint \varphi_i^*(1)\varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(1)\varphi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \\
&= (ij \mid ji) \quad .
\end{aligned} \tag{2.40}$$

Se ambos os electrões estão na mesma orbital espacial, têm diferentes spins, pelo que a integração nas coordenadas de spin resulta nula. Estes termos, ditos integrais de troca, estão associados à redução na energia de interacção entre electrões com o mesmo spin mas em orbitais espaciais distintas.

Finalmente, a energia electrónica é dada por

$$E_{el} = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n J_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad . \tag{2.41}$$

Como  $K_{ii} = J_{ii}$  pode escrever-se a expressão (2.41) na forma

$$E_{el} = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad . \tag{2.42}$$

Enquanto cada termo  $H_{ii}$  só depende das coordenadas de um electrão,  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$  dependem de dois electrões cujas coordenadas são misturadas por  $1/r_{12}$ . Deseja-se, portanto, dispor de um processo de cálculo em que cada termo dependa de um só electrão de cada vez.

A aplicação do princípio variacional usando o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange resulta na emergência de um novo Hamiltoniano, o Hamiltoniano de Fock, obtendo-se um conjunto de equações diferenciais de um electrão para cada orbital  $\varphi_i$  [45]

$$\left[ \hat{H}^{core} + \sum_{j=1}^n \left( 2\hat{J}_j - \hat{K}_j \right) \right] \varphi_i = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad , \quad (2.43)$$

que se podem reescrever como

$$\hat{F} \varphi_i = \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \varphi_j \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad , \quad (2.44)$$

em que  $\hat{F}$  representa o Hamiltoniano de Fock e  $\varepsilon_{ij}$  são constantes a determinar.

Os operadores do Hamiltoniano de Fock têm as seguintes propriedades:

- o potencial de Coulomb criado por um electrão numa orbital  $\varphi_j$  e sentido por outro electrão noutra orbital  $\varphi_i$  é  $\hat{J}_j$ , que se define por

$$\hat{J}_j(1) = \int \varphi_j^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_j(2) d\tau_2 \quad , \quad (2.45)$$

ou seja,  $\hat{J}_j(1)\varphi_i(1)$  é a energia potencial electrostática associada ao electrão 1 na orbital  $\varphi_i$  devida ao electrão 2 na orbital  $\varphi_j$ .

- $\hat{K}_j$  é o potencial de interacção entre electrões com o mesmo spin e define-se como

$$\hat{K}_j(1)\varphi_i(1) = \left[ \int \varphi_j^*(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_i(2) d\tau_2 \right] \varphi_j(1) \quad (2.46)$$

- $\hat{H}^{core}$  permanece como o Hamiltoniano de um electrão movendo-se sob a influência do potencial electrostático dos núcleos.

A aplicação de uma transformação unitária aos elementos de um determinante não o altera. Em particular, pode-se a uma coluna acrescentar um múltiplo de outra, fazendo essa operação tantas vezes quanto as necessárias para poder obter uma matriz diagonal para  $\varepsilon_{ij}$ .

Como resultado, obtêm-se as equações

$$\hat{F}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad , \quad i = 1, \dots, n \quad , \quad (2.47)$$

ditas de Hartree-Fock. Nestas equações,  $\varepsilon_i$  é a energia da orbital  $\varphi_i$  e são, respectivamente, valor próprio e função própria do Hamiltoniano  $\hat{F}$ , que por sua vez é definido em termos das orbitais através dos operadores  $\hat{J}_j$  e  $\hat{K}_j$ .

Para a resolução das equações (2.47) escolhe-se um conjunto de orbitais  $\{\varphi_i\}$  que irão permitir o cálculo dos integrais de Coulomb e de troca para se obter um valor aproximado para o operador  $\hat{F}$  cujas funções próprias  $\{\varphi_i\}$  constituem um segundo conjunto de funções de teste. E o processo continua até se considerar satisfeito um critério de estabilidade, normalmente associado à minimização da energia. É nisto

que consiste o celebrado método auto-consistente e as orbitais calculadas são ditas auto-consistentes ou de Hartree-Fock (H-F).

### Método restrito para camada não fechada

Em geral, o número de estados ocupados com spin  $\alpha$  é diferente do número de estados com spin  $\beta$ . Assim, o determinante de Slater tem a configuração

$$\Phi(1, 2, \dots, p + q) = |\varphi_1(1) \cdot \bar{\varphi}_1(2) \cdot \dots \cdot \bar{\varphi}_q(2q) \cdot \varphi_{q+1}(2q + 1) \cdot \dots \cdot \varphi_p(p + q)| \quad . \quad (2.48)$$

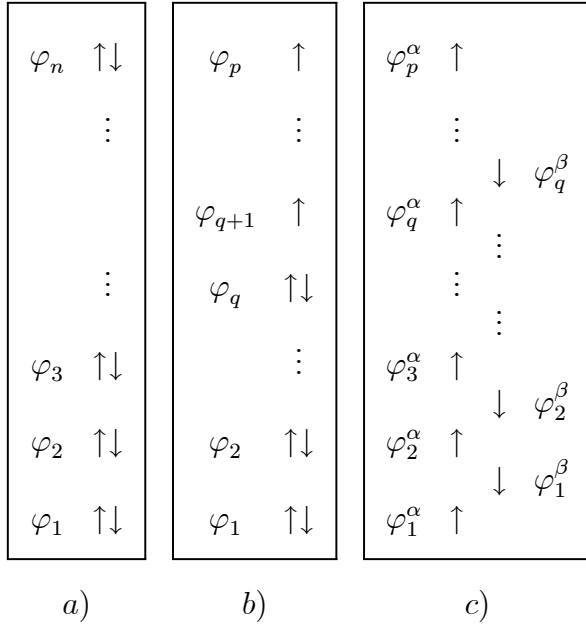
### Método não restrito

Até aqui as orbitais espaciais contêm até dois electrões com diferentes estados de spin. De uma forma mais geral, podemos considerar um conjunto de orbitais associadas aos estados de spin  $\alpha$ ,  $\varphi_1^\alpha \dots \varphi_p^\alpha$ , e um outro conjunto independente para spin  $\beta$ ,  $\varphi_1^\beta \dots \varphi_q^\beta$ . O determinante de Slater é agora dado por (supondo  $p > q$ )

$$\Phi(1, 2, \dots, p + q) = \left| \varphi_1^\alpha(1) \cdot \varphi_1^\beta(2) \cdot \dots \cdot \varphi_q^\beta(2q) \cdot \varphi_{q+1}^\alpha(2q + 1) \cdot \dots \cdot \varphi_p^\alpha(p + q) \right| \quad . \quad (2.49)$$

A função de onda assim expressa é dita não-restrita por oposição aos casos anteriores, ditos restritos.

O esquema seguinte ilustra as várias situações mencionadas quanto à ocupação das orbitais pelos electrões com spin  $\alpha$  ( $\uparrow$ ) ou spin  $\beta$  ( $\downarrow$ ): camada fechada, determinante restrito (*a*); camada não fechada, determinante restrito (*b*); camada não fechada, determinante não restrito (*c*).



A energia electrónica é, neste último caso, dada por uma expressão um pouco mais complicada

$$E_{el} = \sum_{i=1}^{p+q} H_{ii} + \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^{p+q} \sum_{j=1}^{p+q} 2J_{ij} - \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p K_{ij}^\alpha - \sum_{i=1}^q \sum_{j=1}^q K_{ij}^\beta \right) , \quad (2.50)$$

com os integrais de troca a serem

$$K_{ij}^\alpha = \iint \varphi_i^{*\alpha}(1) \varphi_j^{*\alpha}(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_j^\alpha(1) \varphi_i^\alpha(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.51a)$$

$$K_{ij}^\beta = \iint \varphi_i^{*\beta}(1) \varphi_j^{*\beta}(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \varphi_j^\beta(1) \varphi_i^\beta(2) d\tau_1 d\tau_2 . \quad (2.51b)$$

Aplicando o Princípio Variacional a cada conjunto de funções independentemente, obtêm-se as equações H-F análogas a (2.47), separadas também elas consoante o spin. Os elementos das novas matrizes de Fock [46] são, na notação alternativa de



(2.38) e (2.40)

$$F_{ij}^{\alpha} = H_{ij} + \sum_{k=1}^p [(i^{\alpha} j^{\alpha} | k^{\alpha} k^{\alpha}) - (i^{\alpha} k^{\alpha} | j^{\alpha} k^{\alpha})] \quad (2.52a)$$

$$F_{ij}^{\beta} = H_{ij} + \sum_{k=1}^q [(i^{\beta} j^{\beta} | k^{\beta} k^{\beta}) - (i^{\beta} k^{\beta} | j^{\beta} k^{\beta})] \quad (2.52b)$$

## 2.2.4 O método LCAO - as equações de Roothaan

A enorme dificuldade em obter soluções numéricas, ainda que para sistemas com um reduzido número de electrões, impõe que seja prosseguida a via analítica com novas aproximações. Assim, é proposto que as funções de onda moleculares sejam formadas a partir de combinações lineares de funções de onda atómicas ("Linear Combination of Atomic Orbitals: LCAO") [47]

$$\varphi_i^{\alpha} = \sum_{\mu} c_{\mu i}^{\alpha} \phi_{\mu} \quad (2.53a)$$

$$\varphi_i^{\beta} = \sum_{\mu} c_{\mu i}^{\beta} \phi_{\mu} \quad (2.53b)$$

sendo  $c_{\mu i}^{\alpha}$  e  $c_{\mu i}^{\beta}$  os coeficientes das funções de onda atómicas  $\phi_{\mu}$ .

Deve aqui chamar-se a atenção para uma convenção usual para distinguir os símbolos que indicam moléculas dos que se referem a átomos. Os índices em letras gregas servem para etiquetar os átomos, ao passo que se estiverem em letra romana referem-se a moléculas.

A ortonormalização das orbitais moleculares exige que

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (2.54)$$

sendo  $\delta_{ij}$  o símbolo delta de Kronecker e  $S_{\mu\nu}$  é o integral de sobreposição entre as orbitais atómicas  $\phi_\mu$  e  $\phi_\nu$ , tal que

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) d\tau_1 \quad . \quad (2.55)$$

O uso das expressões (2.53a e b) em (2.50) leva à reformulação dos integrais (2.35) e seguintes. Assim,

$$H_{ii} = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} H_{\mu\nu} \quad (2.56)$$

sendo agora  $H_{\mu\nu}$  a expressão correspondente ao integral (2.35) considerando orbitais atómicas

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \hat{H}^{core} \phi_\nu(1) d\tau_1 \quad . \quad (2.57)$$

Analogamente, pode escrever-se

$$J_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\nu \mid \lambda\sigma) \quad (2.58)$$

e

$$K_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\lambda \mid \nu\sigma) \quad . \quad (2.59)$$

A expressão da energia electrónica (2.50) toma agora a forma

$$E_{el} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} \left( P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} - P_{\mu\lambda}^\alpha P_{\nu\sigma}^\alpha - P_{\mu\lambda}^\beta P_{\nu\sigma}^\beta \right) (\mu\nu \mid \lambda\sigma) \quad (2.60)$$

em que  $P_{\mu\nu}^\alpha$  são os elementos da matriz densidade definidos por

$$P_{\mu\nu}^\alpha = \sum_i c_{\mu i}^\alpha c_{\nu i}^\alpha \quad , \quad (2.61)$$

estendendo-se o somatório pelas orbitais ocupadas e a matriz densidade total é dada por

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} \quad . \quad (2.62)$$

A determinação dos coeficientes  $c_{\mu i}^{\alpha}$  e  $c_{\mu i}^{\beta}$  é feita pela minimização da energia, mais uma vez através do princípio variacional [28]. Como resultado obtêm-se as equações de Roothaan

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\alpha} - E_i^{\alpha} S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^{\alpha} = 0 \quad (2.63a)$$

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\beta} - E_i^{\beta} S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^{\beta} = 0 \quad (2.63b)$$

em que os elementos da matriz do Hamiltoniano de Fock são

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu \mid \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma \mid \lambda\nu)] \quad (2.64a)$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu \mid \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\sigma \mid \lambda\nu)] \quad (2.64b)$$

O processo de cálculo auto-consistente começa com uma estimativa inicial das matrizes densidade  $P_{\mu\nu}^{\alpha}$  e  $P_{\mu\nu}^{\beta}$ . Pode assim obter-se uma primeira aproximação para as matrizes de Fock  $F_{\mu\nu}^{\alpha}$  e  $F_{\mu\nu}^{\beta}$ . A solução das equações (2.64a e b) pelo método variacional permite obter novas matrizes densidade, e assim sucessivamente até ser atingido um nível de aproximação predeterminado.

A aproximação não restrita para as funções de onda moleculares é a mais adequada por permitir a descrição de sistemas com spin não emparelhado, sendo por isso mais flexível. Também por isso, não apresenta qualquer impedimento à descrição de estados excitados, ao contrário de outros métodos.

### 2.2.5 Densidade electrónica de carga

A densidade de carga  $\rho$  num ponto do espaço pode ser calculada pelo valor expectável do operador densidade de carga  $\varrho(\vec{R})$ , definido como

$$\varrho(\vec{R}) = \delta(\vec{R} - \vec{r}) \quad , \quad (2.65)$$

tal que

$$\rho(\vec{R}) = \langle \varphi | \varrho(\vec{R}) | \varphi \rangle = \sum_i \left[ \varphi_i^{\alpha*}(\vec{R}) \varphi_i^\alpha(\vec{R}) + \varphi_i^{\beta*}(\vec{R}) \varphi_i^\beta(\vec{R}) \right] \quad . \quad (2.66)$$

Usando as expressões (2.53a e b) e (2.62) obtém-se

$$\rho(\vec{R}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu^*(\vec{R}) \phi_\nu(\vec{R}) \quad . \quad (2.67)$$

Assim, o integral de  $\rho(\vec{R})$  em todo o espaço é equivalente ao número total de electrões no sistema, isto é,  $p + q$ , ou seja,

$$p + q = \int \rho(\vec{R}) d\vec{R} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_\mu^*(\vec{R}) \phi_\nu(\vec{R}) d\vec{R} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad . \quad (2.68)$$

### 2.2.6 Base de funções de onda

Até agora, o substantivo *orbital* tem surgido sem adjectivo qualificativo. Que a omissão não encubra a qualidade *molecular*, pois é de orbitais moleculares que se trata. Ou seja, todos os átomos acolhem todos os electrões (os de valência, pelo menos), e é nesse contexto que se devem entender as propriedades físicas e químicas das moléculas, nomeadamente, o conceito de ligação química, que não é um par de electrões algures entre dois átomos.

É norma que se parta dos átomos para chegar às moléculas, progredindo das orbitais atómicas para as orbitais moleculares. A demanda da melhor função de onda molecular não descarta a possibilidade de a descrição de um electrão na vizinhança de um núcleo ser feita adequadamente por uma função de onda atómica, isto é, a orbital molecular assemelha-se à orbital atómica perto de um núcleo, dado que aí os termos dominantes do Hamiltoniano são os da interacção do electrão com esse núcleo e respectivos electrões atómicos (há aqui um princípio de paradoxo que resulta apenas da linguagem, não da física).

### **Aproximação das orbitais de valência**

Decorrente das necessidades de poupança em recursos de cálculo, e na senda das aproximações já indicadas, não será de estranhar que se considerem apenas os electrões de valência para os cálculos, remetendo os electrões interiores para uma situação em que são tomados como parte de um *core* não polarizável. Ainda que possa parecer uma aproximação radical, ela não deve, em princípio, afectar significativamente a intensidade das forças responsáveis pela estrutura química. A constituição de uma base de funções de onda será assim designada de valência ("*valence basis set*"), tendo como elementos as orbitais das camadas de valência de cada átomo.

Poderiam ser usadas bases mais extensas, como por exemplo uma base mínima ("*minimal basis set*"), constituída por todas as orbitais atómicas além das de valência, ou uma base expandida ("*extended basis set*"), que, para qualquer átomo, acrescenta

à base mínima um qualquer número de orbitais para lá das de valência.

### As orbitais atómicas de Slater

É no contexto da aproximação das orbitais de valência que o método LCAO se socorre de funções de onda atómicas que, em coordenadas esféricas, têm a expressão

$$\phi(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad . \quad (2.69)$$

A parte angular fica a cargo dos harmónicos esféricos que, no espaço real, vêm definidos em termos dos polinómios de Legendre. Por sua vez, a parte radial das orbitais atómicas é comumente representada pelas designadas orbitais de Slater [48]

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.70)$$

em que o expoente orbital é dado por

$$\zeta = \frac{Z - s}{n^*} \quad (2.71)$$

sendo  $Z$  o número atómico,  $s$  a constante de blindagem (que reduz a carga nuclear efectiva devido à existência de outros electrões) e  $n^*$  o número quântico principal efectivo. A determinação dos parâmetros  $s$  e  $n^*$  é feita segundo as conhecidas regras de Slater (ver, por exemplo, pg. 27 e seguintes de ref. [28]).

### 2.2.7 A aproximação ZDO

Para construir as matrizes de Fock (2.64a e b), muitos integrais de dois electrões têm de ser calculados, grande parte dos quais (a maioria em sistemas com muitos

electrões) são nulos ou quase. É de toda a conveniência que os recursos de computação (tempo de processador e capacidade de memória) não sejam desperdiçados com nulidades (note-se que até bem recentemente o calendário dos computadores só tinha dois algarismos para designar o ano, tal era a poupança que representava a supressão de dois dígitos).

Uma aproximação frequentemente usada consiste em desprezar os integrais envolvendo a sobreposição de distribuições de carga de diferentes orbitais, como por exemplo integrais do tipo  $\phi_\mu(1)\phi_\nu(1)$ , com  $\mu \neq \nu$ . Nesta aproximação, designada ZDO ("Zero Differential Overlap") [49], apenas se retêm termos tais que

$$(\mu\nu \mid \lambda\sigma) = (\mu\mu \mid \lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad . \quad (2.72)$$

Assim sendo, também os integrais de sobreposição  $S_{\mu\nu}$ , com  $\mu \neq \nu$ , são desprezados na normalização das orbitais moleculares.

Por seu lado, os integrais  $H_{\mu\nu}$  (equação (2.57)) são abordados de outra forma para preservar um eventual efeito ligante entre diferentes átomos. De facto, serão essencialmente tratados de forma semi-empírica.

De acordo com a aproximação indicada pela expressão (2.72), os elementos das matrizes das expressões (2.64a e b) podem agora escrever-se como

$$F_{\mu\mu}^\alpha = H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu \mid \lambda\lambda) - P_{\mu\mu}^\alpha (\mu\mu \mid \mu\mu) \quad (2.73)$$

e

$$F_{\mu\nu}^\alpha = H_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^\alpha (\mu\mu \mid \nu\nu), \quad \mu \neq \nu, \quad (2.74)$$

com expressões equivalentes para  $F_{\mu\mu}^\beta$  e  $F_{\mu\nu}^\beta$ .

## 2.3 Métodos de aproximação semi-empíricos

As equações de Roothaan (2.63a e b) conduzem aos mesmos resultados (a mesma função de onda total e as mesmas propriedades moleculares calculadas) ainda que a base de funções de onda atômicas possa ser transformada noutra por uma transformação linear. É compreensível o desejo de poder verificar a invariância perante transformações lineares da base de funções de onda se se atentar na necessidade de, por um lado, misturar orbitais de um mesmo átomo com iguais números quânticos  $n$  e  $l$  (por exemplo,  $2px$ ,  $2py$  e  $2pz$  são misturadas para obter as mesmas orbitais rodadas); por outro lado, a mistura de quaisquer orbitais no mesmo átomo permitirá obter orbitais híbridas: as orbitais  $2s$ ,  $2px$ ,  $2py$  e  $2pz$  podem ser substituídas por quatro orbitais  $sp^3$  no átomo de carbono.

A aplicação da aproximação ZDO deverá ter em conta a invariância perante transformações lineares da base. Os métodos usados dependem da extensão da aproximação. Pople e Beveridge [28] fazem uma completa argumentação e descrição de vários métodos, sendo aqui apenas referidos os resultados de dois deles: ”*Complete Neglect of Differential Overlap*” (CNDO) e ”*Intermediate Neglect of Differential Overlap*” (INDO).



### 2.3.1 O método CNDO

No método CNDO, a aproximação ZDO é completa, as camadas atômicas interiores são consideradas parte de um *core* rígido e é usada uma base de orbitais atômicas de valência. Os termos das equações (2.73) e (2.74) vão ser alvo de novas aproximações.

Assim, os integrais de dois electrões não desprezados são considerados equivalentes a uma repulsão electrostática média,  $\gamma_{AB}$ , entre os electrões de valência dos átomos A e B, tal que:

$$(\mu\mu | \lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad . \quad (2.75)$$

Da definição de  $\gamma_{AB}$ , decorre que este deve ser invariante perante rotações de um sistema de coordenadas locais pelo que será calculado em termos de orbitais  $s$  e dependerá apenas da distância interatómica (*cf.* §4.1). Habitualmente,  $\gamma_{AB}$  é referido como sendo o integral de Coulomb.

Por seu turno, os integrais do *core* para os elementos diagonais das matrizes de Fock podem ser separados em duas partes: uma contém os termos centrados num único átomo, a outra contempla os termos com dois centros:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} V_{AB} \quad , \quad (2.76)$$

em que  $U_{\mu\mu}$  corresponde à energia associada a  $\varphi_{\mu}$  no campo do *core* do átomo em que se centra (átomo A); os termos  $V_{AB}$  no somatório traduzem as interacções electrostáticas entre um electrão de valência do átomo A e os *cores* dos outros átomos.

Para cada elemento químico,  $U_{\mu\mu}$  é obtido a partir de resultados experimentais de espectroscopia atômica, sendo por tal motivo um parâmetro semi-empírico. A sua expressão é

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_\mu + A_\mu) - \left(Z_A - \frac{1}{2}\right)\gamma_{AA} \quad , \quad (2.77)$$

em que  $I_\mu$  e  $A_\mu$  são o potencial de ionização e a afinidade electrónica, respectivamente, e  $Z_A$  é o número atómico do átomo  $A$ ;  $\gamma_{AA}$  representa um valor médio das repulsões electrostáticas entre os electrões do átomo  $A$  [50].

Os termos do potencial electrão-*core*,  $V_{AB}$ , são dados em função dos integrais de Coulomb

$$V_{AB} = Z_B\gamma_{AB} \quad . \quad (2.78)$$

Finalmente, os termos não diagonais  $H_{\mu\nu}$  consideram-se proporcionais ao correspondente integral de sobreposição

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}S_{\mu\nu} \quad , \quad (2.79)$$

sendo a constante de proporcionalidade calculada a partir de parâmetros empíricos relativos aos átomos envolvidos segundo a expressão

$$\beta_{AB} = \frac{K_{AB}}{2}(\beta_A + \beta_B) \quad , \quad (2.80)$$

em que  $\beta_A$  e  $\beta_B$  são dependentes unicamente da natureza dos átomos A e B. Para os elementos da primeira linha da Tabela Periódica (elementos H a F),  $\beta_A$  e  $\beta_B$

são determinados pelo melhor ajuste a dados experimentais obtido por cálculos auto-consistentes baseados em LCAO usando uma base mínima; neste caso, o parâmetro  $K_{AB}$  vale 1. Se algum dos átomos, A ou B, é da segunda linha da Tabela Periódica (elementos Na a Cl), o respectivo parâmetro  $\beta$  é determinado por uma regra de proporcionalidade em relação ao mesmo parâmetro do elemento homólogo da primeira linha. Por tal razão, e para melhor adequar a regra aos resultados obtidos, o parâmetro  $K_{AB}$  passa a valer 0.75.

De acordo com a parametrização proposta, os elementos das matrizes de Fock são agora dados por

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + \left[ (P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu}^{\alpha} - 1) \right] \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (2.81)$$

e

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB} \quad , \quad (2.82)$$

com expressões semelhantes para  $F_{\mu\mu}^{\beta}$  e  $F_{\mu\nu}^{\beta}$ .

O termo  $P_{AA}$  representa a densidade electrónica total associada ao átomo A e é dada por

$$P_{AA} = \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} \quad , \quad (2.83)$$

estendendo-se a soma por todas as orbitais atómicas ocupadas de A. Pode assim

calcular-se a carga total associada ao átomo A

$$Q_A = Z_A - P_{AA} \quad . \quad (2.84)$$

Os integrais de sobreposição,  $S_{\mu\nu}$ , e de Coulomb,  $\gamma_{AB}$ , são calculados explicitamente. Os detalhes dos cálculos podem ser vistos no Apêndice B da ref. [28].

### 2.3.2 O método INDO

No método CNDO, não são distinguidas as interações que ocorrem entre dois electrões com spins paralelos daquelas em que os spins são anti-paralelos, particularmente quando se trata de electrões no mesmo átomo. Por tal motivo, os estados de energia são degenerados para uma dada configuração. Para corrigir esta situação, os integrais de troca monoatômicos não são substituídos por  $\gamma_{AA}$ , como acontece na aproximação CNDO, mas por um conjunto de parâmetros que dependem das orbitais atômicas envolvidas (ver expressões (3.87) a (3.91) e Tabela 3.6 da ref. [28]). Alcança-se assim uma aproximação menos severa que a anterior designada por ”*Intermediate Neglect of Differential Overlap*” (INDO). É uma aproximação intermédia pois outras haverá que discriminam totalmente os termos monoatômicos como a ”*Neglect of Diatomic Differential Overlap*” (NDDO), que não será abordada.

Na aproximação INDO, os elementos das matrizes de Fock são

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu}^\alpha &= U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma}(\mu\mu \mid \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^\alpha(\mu\lambda \mid \mu\sigma)] \\ &\quad + \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad , \quad (\mu \text{ no átomo A}) \quad , \end{aligned} \quad (2.85)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma}(\mu\nu \mid \lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\lambda \mid \nu\sigma)] \ , \quad (\mu \neq \nu \ , \text{ ambos no átomo A}) \quad (2.86)$$

e

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2} (\beta_A + \beta_B) S_{\mu\nu} - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \gamma_{AB} \ , \quad (\mu \text{ em A e } \nu \text{ em B}) \ , \quad (2.87)$$

com expressões semelhantes para os termos  $F_{\mu\mu}^{\beta}$  e  $F_{\mu\nu}^{\beta}$ .

A mais valia da parametrização INDO face à CNDO manifesta-se em problemas cuja distribuição de spin seja importante, sem que isso implique um aumento significativo de recursos de cálculo computacional.

### 2.3.3 Processo de cálculo auto-consistente

O problema a resolver é, recorde-se, o conjunto das equações de Roothaan (2.63a e b). Para tal é necessário escolher uma base de funções de onda atómicas, estabelecer a parametrização desejada (CNDO ou INDO) para aplicar a aproximação ZDO e determinar os elementos das matrizes de Fock iniciais. Estes são fruto de um cálculo simples segundo o método de Hückel (ver pg. 141 e seguintes da ref. [51]):

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = F_{\mu\mu}^{\beta} = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) \quad (2.88)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = F_{\mu\nu}^{\beta} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} \ . \quad (2.89)$$

São calculados os integrais de Coulomb e de sobreposição, bem como as suas derivadas que são necessárias para o cálculo da energia, como se verá a seguir. Segue-se o ciclo de iterações, a começar pela diagonalização das matrizes de Fock para

obter os coeficientes  $c_{\mu i}^{\alpha}$  e  $c_{\mu i}^{\beta}$  das orbitais moleculares, sucedendo-se o estabelecimento das matrizes densidade  $P_{\mu\nu}^{\alpha}$  e  $P_{\mu\nu}^{\beta}$  a partir dos coeficientes das orbitais moleculares ocupadas. Novas matrizes de Fock são formadas em consequência da diagonalização anterior (agora de acordo com o tipo de parametrização escolhida, CNDO ou INDO) e repete-se o procedimento até se verificar um critério de invariância de energia ou até se esgotar o número de iterações previsto.

### 2.3.4 Energia

A energia total, isto é, a energia electrónica dada pela equação (2.60) mais a energia electrostática de repulsão nuclear, é dada por

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} [P_{\mu\nu}^{\alpha} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{\alpha}) + P_{\mu\nu}^{\beta} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{\beta})] + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} . \quad (2.90)$$

A energia assim calculada pode fornecer o potencial no qual se movimentam os núcleos.

Cada termo da expressão da energia total está associado só a um átomo ou envolve dois átomos. Pode-se assim separar a energia em duas parcelas, uma monoatómica e outra diatómica

$$E_{total} = \sum_A E_A + \sum_{B<A} E_{AB} . \quad (2.91)$$

A energia depende explicitamente das coordenadas nucleares mas também depende implicitamente delas através das matrizes densidade  $P^{\alpha}$  e  $P^{\beta}$ . Assim, o gradiente

da energia vem dado por

$$\frac{dE_{total}}{dq_i} = \frac{\partial E_{total}}{\partial q_i} + \frac{\partial E_{total}}{\partial P^\alpha} \frac{\partial P^\alpha}{\partial q_i} + \frac{\partial E_{total}}{\partial P^\beta} \frac{\partial P^\beta}{\partial q_i} \quad (2.92)$$

em que  $q_i$  representa uma coordenada nuclear genérica.

Sendo as matrizes densidade calculadas auto-consistentemente de forma a contribuírem para a minimização da energia, será razoável admitir que

$$\frac{\partial P^\alpha}{\partial q_i} = \frac{\partial P^\beta}{\partial q_i} = 0 \quad , \quad (2.93)$$

reduzindo o gradiente ao primeiro termo.

Por outro lado, como os termos monoatômicos não dependem explicitamente das coordenadas nucleares, as forças exercidas em cada átomo A,  $f_i^A$ , podem ser calculadas a partir das derivadas dos termos diatômicos, ou seja

$$f_i^A = - \sum_{B \neq A} \frac{\partial E_{AB}}{\partial q_i} \quad . \quad (2.94)$$

Como os métodos CNDO e INDO diferem apenas nos termos monoatômicos, o resultado obtido é o mesmo qualquer que seja a parametrização escolhida.

Por substituição das expressões (2.76) a (2.80) na equação (2.90), obtém-se então

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{total}}{\partial q_i} = & -\frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\lambda}^B \left[ (P_{\mu\lambda}^\alpha)^2 + (P_{\mu\lambda}^\beta)^2 \right] \frac{\partial \gamma_{AB}}{\partial q_i} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\lambda}^B P_{\mu\nu} K_{AB} (\beta_A + \beta_B) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial q_i} \\ & - \sum_A \sum_{B < A} \left( \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}^2} \frac{\partial R_{AB}}{\partial q_i} - P_{AA} P_{BB} \frac{\partial \gamma_{AB}}{\partial q_i} \right) \\ & - \sum_A \sum_{B \neq A} P_{AA} Z_B \frac{\partial \gamma_{AB}}{\partial q_i} \end{aligned} \quad (2.95)$$

Cada parcela refere-se a uma contribuição específica para a força, sendo a primeira devida à interacção de troca entre electrões dos átomos A e B; a segunda advém da sobreposição electrónica; a terceira representa as repulsões *core-core* e electrão-electrão; finalmente, a última é a força de atracção entre os electrões do átomo A e o *core* do átomo B.



## Capítulo 3

# Método de dinâmica molecular

### 3.1 Método de relaxação

Habitualmente, os métodos de dinâmica molecular empregam potenciais interatômicos empíricos o que, sendo adequado para sistemas como gases raros, pode falhar em sistemas cujas ligações sejam do tipo metálico ou covalente por não considerarem os detalhes da distribuição electrónica.

Para uma dada estrutura molecular, a determinação do gradiente de energia em cada posição atômica permite, como se viu no final do capítulo anterior, calcular as forças que irão alterar a estrutura original. A força total em cada átomo tem duas contribuições: a força de Hellmann-Feynman [52] (que resulta dos termos contendo derivadas do Hamiltoniano) e a força que resulta dos termos que incluem a derivação das funções de onda da base (*cf.* §4.1.2).

Usando as equações do movimento clássicas e considerando que num intervalo de tempo suficientemente pequeno a força que actua em cada átomo é constante, determinam-se as trajectórias dos átomos que constituem a molécula. Assim, a equação

$$M_i \frac{\partial^2 r_i(t)}{\partial t^2} = -\frac{\partial E}{\partial r_i} \quad (3.1)$$

é uma reformulação da equação (2.94) em que  $E$  corresponde a  $E_{total}$  de (2.91) e  $M_i$  é a massa do átomo  $i$  com coordenadas  $r_i$  no instante  $t$ .

A nova estrutura molecular irá determinar um novo ciclo de cálculos das equações de Roothaan, resultando em novos coeficientes LCAO, outras matrizes densidade e diferentes integrais de Coulomb e de sobreposição. Findo esse ciclo, é aplicada de novo a equação (3.1) a cada átomo. Pode então dizer-se que se trata de um outro tipo de auto-consistência que é uma relaxação dinâmica simulada<sup>1</sup> em que a variação das velocidades promove a redução da temperatura e quando  $T \simeq 0$  é atingido um estado de equilíbrio de energia mínima. Estas considerações são válidas se o sistema não divergir, se se procurar o seu estado fundamental e se ao longo da simulação o sistema não cair num estado metaestável. Este método é, no essencial, o proposto por Car e Parrinello [29] para cálculos de dinâmica molecular e estrutura electrónica baseados na teoria de densidade funcional, em que a aproximação B-O é usada para separar as coordenadas electrónicas das nucleares.

---

<sup>1</sup>Do inglês "simulated dynamic annealing".

## 3.2 Algoritmo de Verlet

Classicamente, conhecendo a posição, a velocidade e a aceleração de uma partícula  $i$ , no instante  $t$ , é um problema trivial determinar a trajectória contínua da partícula, podendo assim conhecer-se a sua posição em qualquer instante  $t + h$ . Porém, como não conhecemos as expressões analíticas para a evolução temporal das posições dos átomos que constituem as moléculas, de um ponto de vista computacional, é exigida a discretização da trajectória. Assim, procede-se a uma expansão de Taylor das coordenadas atómicas em torno de  $t$  [53], tal que

$$r_i(t + h) = r_i(t) + hv_i(t) + \frac{1}{2}h^2a_i(t) + \frac{1}{6}h^3b_i(t) + \dots \quad (3.2)$$

em que as funções  $v_i(t)$ ,  $a_i(t)$  e  $b_i(t)$  são a primeira, a segunda e a terceira derivadas de  $r$  em relação a  $t$ , respectivamente. A mesma operação considerando o instante  $t - h$  proporciona

$$r_i(t - h) = r_i(t) - hv_i(t) + \frac{1}{2}h^2a_i(t) - \frac{1}{6}h^3b_i(t) + \dots \quad (3.3)$$

A soma das expressões (3.2) e (3.3) oferece-nos

$$r_i(t + h) = 2r_i(t) - r_i(t - h) + h^2a_i(t) \quad , \quad (3.4)$$

sendo desprezados os termos de ordem 4 e superiores e sendo cancelados os termos de ordem ímpar. Além de dispensar o cálculo da velocidade, o algoritmo anterior, dito de Verlet [54], torna ainda a trajectória reversível no tempo na medida em que  $r_i(t + h)$  e  $r_i(t - h)$  jogam papéis simétricos.

Naturalmente, a aceleração é a obtida da equação (3.1)

$$a_i(t) = \frac{\partial^2 r_i(t)}{\partial t^2} = -\frac{1}{M_i} \frac{\partial E}{\partial r_i} . \quad (3.5)$$

No instante  $t$ , a velocidade pode ser calculada pela expressão

$$v_i(t) = \frac{[r_i(t+h) - r_i(t-h)]}{2h} , \quad (3.6)$$

permitindo obter uma estimativa da energia cinética, e logo da energia total, sendo a temperatura do sistema dada por

$$T(t) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i M_i v_i^2 , \quad (3.7)$$

em que  $N$  é o número total de átomos do sistema e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

### 3.3 Algoritmo de Verlet modificado

#### 3.3.1 Com amortecimento

Com o fito de abreviar os cálculos, pode introduzir-se um parâmetro de amortecimento,  $\xi \in [0 ; 1]$ . Deste modo, passamos a ter

$$r_i(t+h) = (1+\xi) r_i(t) - \xi r_i(t-h) - \frac{h^2}{2M_i} \frac{\partial E}{\partial r_i} , \quad (3.8)$$

obtendo-se o algoritmo de Verlet se  $\xi = 1$ .

O parâmetro de amortecimento  $\xi$  não tem significado físico neste método e serve tão só para abreviar razoavelmente as oscilações de um sistema de muitos átomos até

à relaxação. Se, por outro lado, as condições iniciais não favorecerem a estabilização do sistema ou se este for quimicamente impossível, não será pela introdução de  $\xi$ , mesmo que seja arbitrariamente nulo, que a simulação deixará de divergir de uma solução física aceitável.

### 3.3.2 Algoritmo de velocidade

Pode usar-se uma forma numericamente mais estável para a resolução da eq. (3.1) [55] tal que

$$r_i(t+h) = r_i(t) + \xi h v_i(t) - \frac{h^2}{2M_i} \frac{\partial E}{\partial r_i} \quad . \quad (3.9)$$

sendo a velocidade dada por [46]

$$v_i(t) = -\frac{h}{2M_i} \left( \frac{\partial E(t)}{\partial r_i} + \frac{\partial E(t-h)}{\partial r_i} \right) + v_i(t-h) \quad . \quad (3.10)$$

Esta é a forma de velocidade do algoritmo de Verlet. Em cada iteração são guardadas as coordenadas posição e as componentes da velocidade e da aceleração, num total de  $9N$  palavras para um sistema de  $N$  partículas. De acordo com a expressão (3.10), a velocidade é determinada em cada passo em função da aceleração média calculada em dois instantes, ou seja, em vez de se considerar que  $\frac{\partial E(t)}{\partial r_i}$  vai valer para todo o intervalo de tempo entre duas iterações, para  $t \in [t; t+h[$ , optou-se por considerar  $\frac{\partial E(t)}{\partial r_i}$  para o intervalo  $[t; t+h/2[$  e  $\frac{\partial E(t-h)}{\partial r_i}$  para o intervalo  $[t-h/2; t[$ .

Para além de ser mais estável, este tipo de algoritmo mostra ser mais eficiente e adequado na descrição de movimentos curvilíneos [46].

### 3.4 Escala de tempo

O parâmetro  $h$ , isto é, a duração de um passo de dinâmica molecular, deverá ser tal que não afaste as matrizes de Fock que vão ser calculadas das imediatamente anteriores para que se não perca a auto-consistência. O mesmo é dizer que a aproximação B-O continua válida apesar de um pequeno deslocamento dos átomos. Por outro lado, o tempo de passo não pode ser tão pequeno que implique um aumento desnecessário do número de iterações para atingir a relaxação do sistema.

Em geral, para qualquer sistema que se pretenda simular, seja com amortecimento ou sem ele, um tempo da ordem de 1 (em unidades atômicas), isto é,  $h = 1.05$  fs, é adequado [56].

## Capítulo 4

# O programa CHEMOS

O programa usado no decurso do trabalho ora apresentado designa-se CHEMOS [30] e executa cálculos auto-consistentes de química quântica segundo o método de Hartree-Fock na aproximação LCAO intercalados com cálculos de dinâmica molecular.

A sua origem histórica remonta ao início dos anos 70, quando Pople e Beveridge publicaram o livro ”*Approximate Molecular Orbital Theory*” que inclui uma listagem do código Fortran para implementar os cálculos sugeridos no Capítulo 2 [28]. Muitas das rotinas originais ainda são usadas nas versões mais recentes do CHEMOS, como é o caso das rotinas que estabelecem o Hamiltoniano ou que procedem à diagonalização das matrizes de Fock. Algumas foram alteradas, como por exemplo as de cálculo de integrais de sobreposição, que foram desenvolvidas para o programa MOSES [57], ou foram desenvolvidas expressamente para o programa CHEMOS, como as rotinas de relaxação geométrica, as de cálculo dos integrais de Coulomb e das suas derivadas e

as de cálculo das derivadas dos integrais de sobreposição.

Evoluções posteriores [46] dotaram o programa da capacidade de executar simulações de dinâmica molecular a temperatura constante e introduziram os parâmetros CNDO para os elementos químicos de K a Cu mais Ag e Au. Além disso foram introduzidos métodos para acelerar a convergência no processo de minimização de energia e foi dada a possibilidade de executar simulações de Microscopia de Efeito de Túnel e de Microscopia de Força Atômica.

No texto que se segue, apenas são descritos os aspectos do programa relevantes para as simulações cujos resultados irão ser apresentados nesta Tese. Para um fundado conhecimento do programa CHEMOS e do método usado, podem ser consultadas a ref. [30] (programa e método), a ref. [56] (método) e a ref. [46] (alterações introduzidas).

## 4.1 Métodos de cálculo

No âmbito da teoria de orbitais moleculares adoptada e das aproximações escolhidas, o programa tem de calcular explicitamente integrais de Coulomb e integrais de sobreposição, bem como as derivadas de todos eles.



### 4.1.1 Integrais de Coulomb e suas derivadas

Tendo definido o integral de Coulomb como uma repulsão electrostática média entre os electrões de valência dos átomos A e B e considerando distribuições de carga com simetria esférica, justifica-se que no cálculo de  $\gamma_{AB}$  apenas seja considerada a parte radial das funções de onda, sendo portanto função de orbitais de Slater do tipo  $s$  e tem a forma

$$\gamma_{AB} = \int \int s_A^2(1) (r_{AB}^{-1}) s_B^2(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad . \quad (4.1)$$

Os integrais de Coulomb são então função da distância internuclear  $r_{AB}$ , dos números quânticos principais dos átomos A e B e dos expoentes das funções de Slater  $\zeta_A$  e  $\zeta_B$ . A formulação destes integrais e das suas derivadas em ordem a  $r_{AB}$  numa forma adequada à sua implementação num programa de computador pode ser consultada no Apêndice 1.1 da ref. [30].

### 4.1.2 Integrais de sobreposição e suas derivadas

O cálculo dos integrais de sobreposição é feito segundo o método de Loftus [58] sendo expressos em coordenadas elípticas. A sua implementação em código de computador, proposta por Pople e Beveridge, pode ser vista no Apêndice B da ref. [28]. As rotinas de cálculo presentes no CHEMOS são provenientes do código MOSES, com extensões posteriores para a inclusão de orbitais  $d$  [46].

Por sua vez, as derivadas dos integrais de sobreposição em ordem às coordena-

das nucleares podem ser expressas em termos de novas orbitais de Slater [59][60][61] procedendo-se depois ao cálculo segundo o método usual [30][46].

A formulação dos integrais de sobreposição adopta assim a forma

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial X_2} &= - \int \phi_\mu^*(\vec{r} - \vec{R}_1) \frac{\partial \phi_\nu(\vec{r} - \vec{R}_2)}{\partial X_2} d\tau \\
 &= - \sum_\alpha d_{\nu\alpha} \int \phi_\mu^*(\vec{r} - \vec{R}_1) \phi_\alpha(\vec{r} - \vec{R}_2) d\tau \\
 &= - \sum_\alpha d_{\nu\alpha} S_{\mu\alpha}
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

em que  $X_2$  é uma coordenada nuclear genérica do átomo 2 e os coeficientes  $d_{\nu\alpha}$  relacionam as derivadas de cada orbital de Slater com outras orbitais de Slater, isto é

$$\frac{\partial \phi_\nu}{\partial X} = \sum_\alpha d_{\nu\alpha} \phi_\alpha \quad . \tag{4.3}$$

Gerratt e Mills [59] derivaram os coeficientes envolvendo as orbitais  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3d$  e  $3p$  e a coordenada  $z$ ; Wallace [30] determinou expressões genéricas das derivadas das orbitais  $s$  e  $p$  em ordem às coordenadas cartesianas  $x$ ,  $y$  e  $z$ , e Ramos [46] acrescentou-lhes as orbitais  $d$ , cujas derivadas são orbitais  $f$ .

### 4.1.3 Transformações de coordenadas

Na equação (4.2) é evidente a necessidade de rodar as funções de onda da base, nomeadamente os harmónicos esféricos, de cada vez que se calcula um integral de sobreposição. Localmente, estabelece-se a direcção  $Z$  como a do eixo que une os dois átomos cujos integrais de Coulomb e de sobreposição vão ser calculados.

O programa contém uma rotina dedicada às transformações de coordenadas dos harmónicos esféricos que para as funções  $s$  e  $p$  ainda usa o código de Pople e Beveridge [28], enquanto a extensão às orbitais  $d$  e  $f$  foi introduzida por Ramos [46].

## 4.2 Estrutura do programa

Escolhida a geometria inicial da molécula a simular, os critérios para se considerar que se atingiu a energia mínima do sistema e a sua relaxação, bem como outras condições particulares em que irá decorrer a simulação, o programa procede ao cálculo auto-consistente conforme descrito anteriormente (*cf.* §2.3.3).

Segue-se o cálculo das forças que actuam nos átomos, bem como das suas novas posições ao fim de 1.05 fs. Caso a relaxação da molécula não tenha sido atingida, o procedimento auto-consistente é repetido, seguido de novo pela rotina de dinâmica molecular. O programa executa estes dois ciclos de operações até atingir o número de passos predefinido, a não ser que antes o sistema relaxe. A Figura 4.1 mostra de forma simplificada num diagrama de fluxo como se desenvolve o programa.

Como critério para se determinar que o sistema atingiu a energia mínima é escolhido um valor tal que, se a variação de energia entre duas iterações for negativa e menor que esse valor, considera-se que foi atingida a energia mínima.

Considera-se que a geometria de equilíbrio foi obtida, isto é, a molécula relaxou, quando a variação de qualquer posição atómica é inferior a um valor predefinido.

Tipicamente, os números usados nos critérios descritos são  $10^{-3}$  eV e  $10^{-3}$  Å. Se

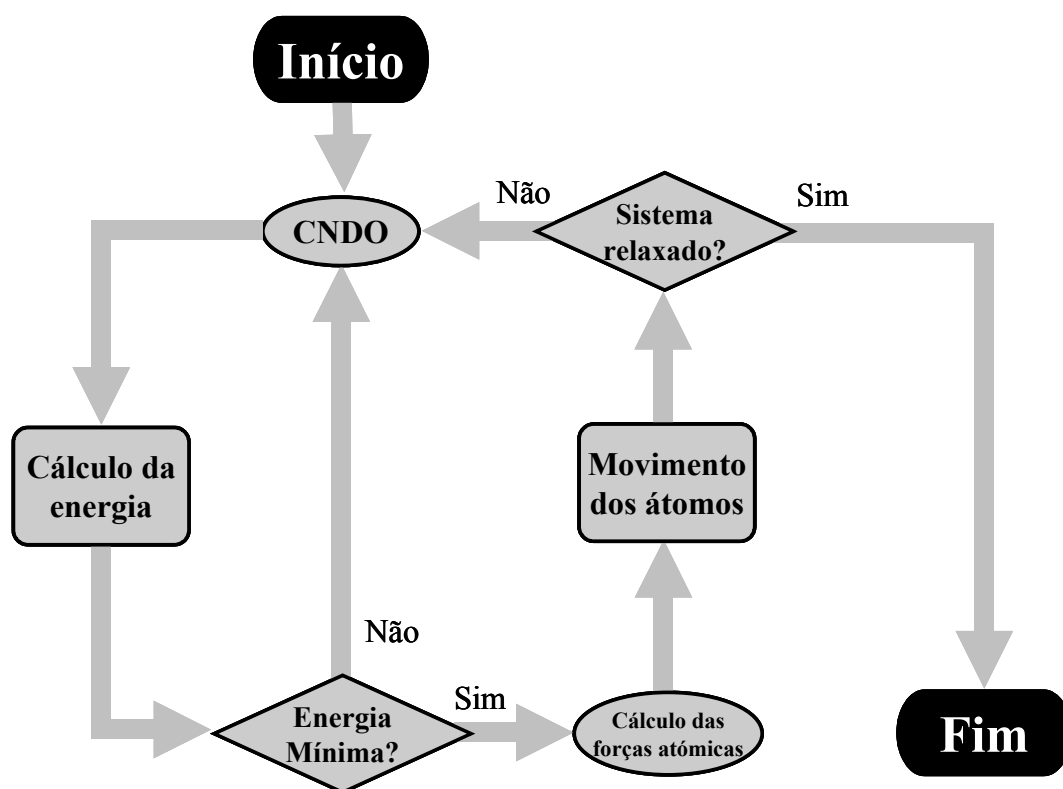


Figura 4.1: Diagrama de fluxo do programa CHEMOS.

não forem especificados, o programa assume  $10^{-5}$  eV e  $10^{-4}$  Å.

### 4.3 Método de convergência

No processo de cálculo auto-consistente, a energia do sistema nem sempre diminui: por vezes oscila e pode mesmo divergir. Para garantir a convergência, pode recorrer-se ao método da mistura de matrizes. Este método consiste em usar uma matriz densidade construída a partir das matrizes densidade da iteração em curso e da iteração anterior numa proporção preestabelecida dada por

$$P^{(n)'} = XP^{(n-1)} + (1 - X)P^{(n)} \quad . \quad (4.4)$$

Tipicamente,  $X = 0.1$  é suficiente para garantir a convergência.

Caso seja escolhido, este procedimento só é usado se a energia divergir.

### 4.4 Carga atómica de Mulliken

A determinação da densidade electrónica, equação (2.68), pode ser usada para calcular a carga eléctrica associada a cada átomo. Para um átomo  $A$ ,  $\mu = \nu$  e  $P_{\mu\nu} = P_{AA}$ , sendo  $P_{AA}$  a carga electrónica total, pelo que a carga atómica, dita de Mulliken, é dada pela expressão (2.84).

Em cada ciclo de cálculos auto-consistentes de minimização de energia, o programa calcula e guarda num ficheiro a densidade electrónica de valência associada a cada átomo do sistema. Posteriormente, é um problema trivial determinar a carga

elétrica efectiva em cada átomo. Isso permitirá avaliar quantitativamente a distribuição de carga pelos átomos de uma molécula, ou verificar como evolui no tempo uma determinada distribuição de carga numa molécula sob o efeito de um campo eléctrico exterior.

## 4.5 Campo eléctrico exterior

A aplicação de um campo eléctrico exterior equivale à introdução de um potencial no Hamiltoniano para cada átomo. Considerando que o campo ou é constante, ou varia pouco ao longo de uma distância menor que os expoentes orbitais dominantes (que são da ordem de 0.5 a 1.0 Å), pode expandir-se o potencial até à primeira ordem em cada posição atómica

$$V(\vec{R} + \vec{r}) = V(\vec{R}) - \vec{\epsilon}(\vec{R}) \cdot \vec{r} \quad , \quad (4.5)$$

em que  $\vec{R}$  é o vector posição nuclear,  $\vec{r}$  é o vector posição do electrão relativamente ao núcleo e  $\vec{\epsilon}$  é o campo eléctrico.

A variação no Hamiltoniano virá dada por

$$\delta H_{\mu\nu} = - \left\langle \mu \left| V(\vec{R} + \vec{r}) \right| \nu \right\rangle \quad (4.6)$$

que, como consequência da ortogonalidade das funções de onda da base, tem o primeiro termo trivial

$$\left\langle \mu \left| V(\vec{R}) \right| \nu \right\rangle = V(\vec{R}) \delta_{\mu\nu} \quad (4.7)$$

enquanto o segundo é dado por

$$\langle \mu | \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} | \nu \rangle = \sum_{k=x,y,z} \epsilon_k \langle \mu | r_k | \nu \rangle \quad . \quad (4.8)$$

A força eléctrica exercida no átomo é dada por  $Z\vec{\epsilon}(\vec{R})$ , sendo  $Z$  o número atómico, e o acréscimo de energia é dado por  $ZV(\vec{R})$ . As alterações introduzidas no Hamiltoniano contribuem imediatamente para a energia electrónica da molécula, enquanto as forças exercidas nos átomos devem ser explicitamente alteradas pela adição de termos do tipo  $-P_{AA}\vec{\epsilon}(\vec{R})$ .

## 4.6 Outras aproximações

A memória de computador usada pelo programa CHEMOS é inferior a  $100N^2$  bytes, em que  $N$  é o número máximo de orbitais de valência admitido. Assim, não surpreende que as primeiras versões do CHEMOS, datadas dos fins dos anos 80, para um computador pessoal não fossem além de 26 átomos e 65 orbitais, enquanto que com um "mainframe" IBM 3084 já era possível chegar a 100 átomos e a 300 orbitais [56].

Para as nossas simulações, o programa foi configurado para comportar até 300 átomos e 750 orbitais, não ocupando mais de 50 Mbytes de memória, o que, para os computadores pessoais actuais, não é nada de extraordinário.

O que limita o desempenho do programa é o tempo de processamento, principalmente o que é dedicado à diagonalização de matrizes, que cresce com  $N^3$  para

sistemas de muitos átomos. A adoção de algoritmos de diagonalização mais eficazes pode melhorar a eficácia do programa. Para sistemas mais pequenos, o que mais penaliza a rapidez das simulações é o cálculo de numerosos integrais de sobreposição e das suas derivadas. Para reduzir o seu número sem comprometer a fiabilidade dos resultados finais, os integrais de sobreposição podem ser desprezados para distâncias interatómicas superiores a 5 Å, pois contêm termos com o factor  $\exp(-2\zeta R)$  em que o expoente  $\zeta$  é geralmente superior a 1 u.a. (0.529 Å).

Igualmente, 5 Å é a distância interatómica a partir da qual os integrais de Coulomb são aproximados por  $1/r_{AB}$ . Esta aproximação é escolhida comparando os cálculos explícitos de  $\gamma_{HH}$  e  $\gamma_{CN}$  com a curva  $1/R$  (Figura 1 da ref. [56]) ocorrendo a sobreposição das três curvas para  $R \gtrsim 3$  u.a.



## Capítulo 5

# Transporte de carga à escala molecular

### 5.1 Introdução

Para um correcto entendimento das propriedades eléctricas de polímeros condutores [62], é imprescindível conhecer o comportamento destes materiais a nível molecular, objecto deste capítulo, exportando os conhecimentos adquiridos para uma escala mais abrangente que permita descrever o funcionamento de dispositivos constituídos por estes materiais em termos das suas propriedades moleculares.

O mais antigo polímero condutor conhecido, o poliacetileno (PAC), é também o mais estudado, tendo com ele sido desenvolvidos modelos computacionais específicos, como o de Su, Schriffer e Heeger (SSH) [63][64]. E foi ainda o PAC a motivar o

desenvolvimento do método de dinâmica molecular descrito nos capítulos precedentes [65].

De constituição simples,  $(CH = CH)_n$ , sendo  $n$  o número de unidades estruturais que se repetem, o PAc é um polímero com elevado peso molecular, de elevada rigidez, insolúvel em qualquer solvente, sem ponto de fusão definido, que se decompõe gradualmente a elevadas temperaturas e que reage facilmente com o oxigénio. Foi este conjunto de predicados que impediu durante largo tempo que se pudesse entender a natureza das suas propriedades eléctricas [66]. Nos anos 70 do séc. XX, dá-se um grande desenvolvimentos dos métodos computacionais de química quântica e surgem os resultados de elevada condutividade no PAc dopado obtidos por MacDiarmid, Heeger e Shirakawa [1], o que tornou o PAc o polímero ideal para aplicar esses novos métodos com os computadores de então e inaugurando o conceito de metal sintético ou polímero condutor intrínseco (PCI) [2].

Dentro das possibilidades oferecidas pelas tecnologias de computação na época, natural seria explorar também as propriedades de um outro polímero, o polidiacetileno (PDA). Ao contrário do PAc, que se apresenta sob a forma de pó, gel ou filme, o PDA pode agrupar longas cadeias conjugadas (até 1000 monómeros) formando cristais de grandes dimensões (até  $1\text{ cm}^3$ ) [5]. Sendo pouco interessante quanto à condutividade eléctrica, mostra contudo propriedades ópticas adequadas à sua integração em dispositivos optoelectrónicos [5][66].

Um outro polímero, sintetizado pela primeira vez em 1960 [67], entraria na galeria

dos PCI em finais dos anos 70 [68] e veria renovado o seu interesse quando foi pela primeira vez usado como LED ("Light Emitting Diode") [17]: trata-se do poli(p-fenilvinileno) (PPV). Com uma estrutura molecular mais complexa que o PDA, a aplicação do método de dinâmica molecular descrito só recentemente se tornou viável, graças aos enormes progressos protagonizados pelas mais recentes gerações de computadores.

Vamos, pois, olhar para cadeias de PDA e de PPV através do programa CHEMOS. E se, com o PDA, vamos dar continuidade aos estudos iniciados há já algum tempo com o PAc [69][70][71], com o PPV desejamos fazer uma abordagem alternativa aos métodos usualmente empregues no seu estudo (quase sempre *ab initio*/semi-empíricos [72][73] ou usando teoria de densidade funcional [74]) que requerem gigantescos recursos de cálculo.

A chave para aceder ao estágio de condução de cargas eléctricas em polímeros conjugados encontra-se no processo de oxidação ou redução das cadeias poliméricas, que assim recebem ou cedem um electrão, respectivamente. Tais processos são conseguidos pela dopagem do polímero, sendo incorporadas espécies aniónicas ou cationicas. No trabalho que apresentamos, contudo, serão completamente omitidos o processo de dopagem e os dopantes, pois pretendemos unicamente estudar os efeitos causados pela injeção de cargas em moléculas de polímeros, bem como a mobilidade intramolecular dessas cargas quando sujeitas a um campo eléctrico exterior.

## 5.2 Propriedades moleculares do polidiacetileno (PDA) e do poli(p-fenil-vinileno) (PPV)

### 5.2.1 Geometria e estrutura molecular

Usando valores típicos dos comprimentos de ligações simples, duplas e triplas entre átomos de carbono e de ligação entre o átomo de carbono e o de hidrogénio, foram construídas as unidades estruturais (ou monómeros) do PDA,  $C_6H_6$  (Figura 5.1), e do PPV,  $C_8H_8$  (Figura 5.2). Com o programa de simulação CHEMOS, obtivemos a estrutura optimizada de cada um destes monómeros, bem como de cadeias poliméricas de PDA e PPV com um número de unidades,  $n$ , variando entre 2 e 16 (Figuras 5.3 e 5.4). Por cada unidade que se acrescentava era feita a relaxação da nova cadeia.

O comprimento de uma cadeia com 16 monómeros é de 106 Å para o PPV e de 80 Å para o PDA, e em ambos os casos a geometria relaxada correspondente à energia mínima é planar. Por terem número par de electrões, o estado de energia mínima para ambas as moléculas é um estado singlete (spin total nulo).

As moléculas simuladas exibem uma geometria planar, o que não surpreende dado que são consideradas isoladas e apresentam um elevado grau de conjugação. Particularmente, no que diz respeito ao PPV, tem existido alguma controvérsia quanto à geometria do trans-stilbeno, a mais pequena molécula que se assemelha ao PPV (é uma estrutura constituída por dois grupos fenilo separados por um grupo vinileno):

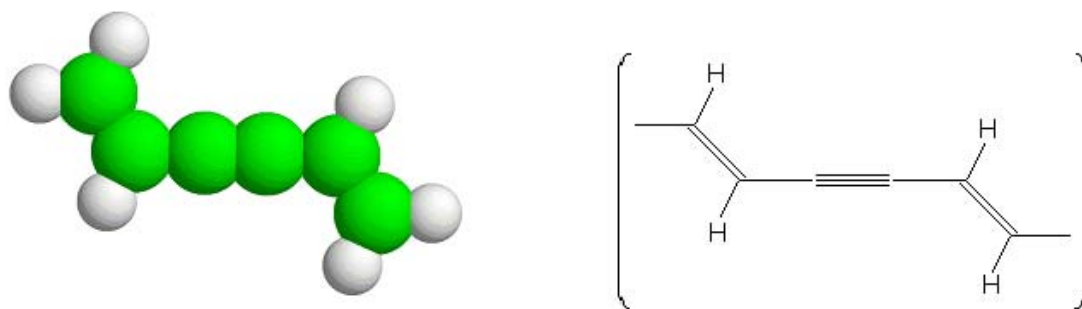


Figura 5.1: Unidade estrutural do PDA.

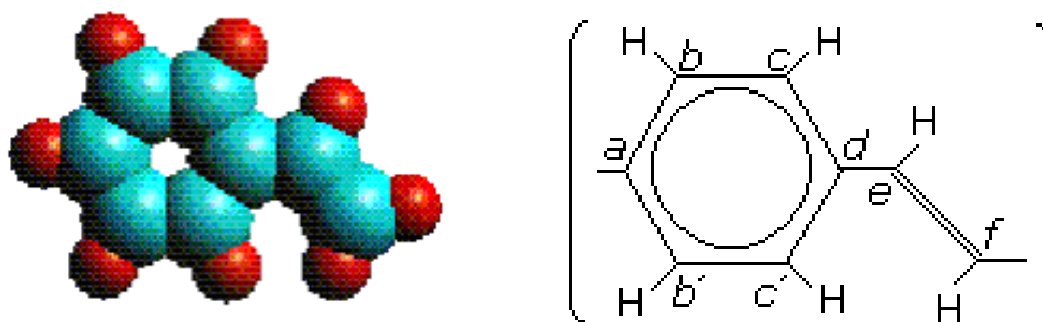


Figura 5.2: Unidade estrutural do PPV.

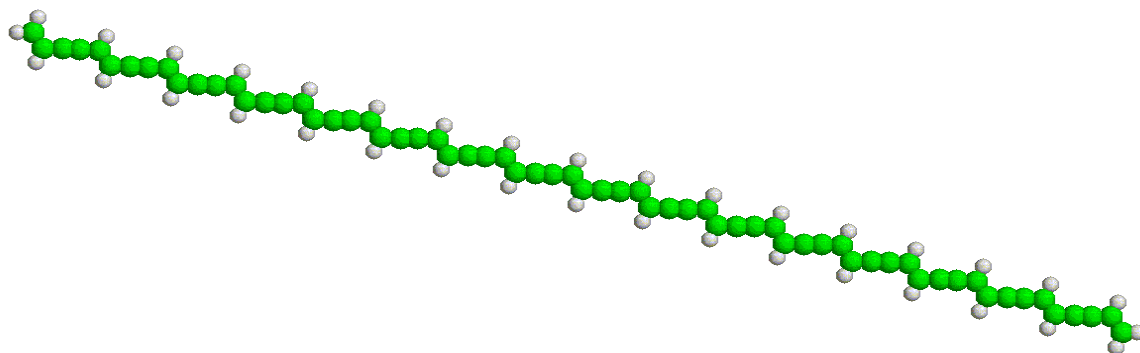


Figura 5.3: Molécula de PDA com dezasseis unidades estruturais.

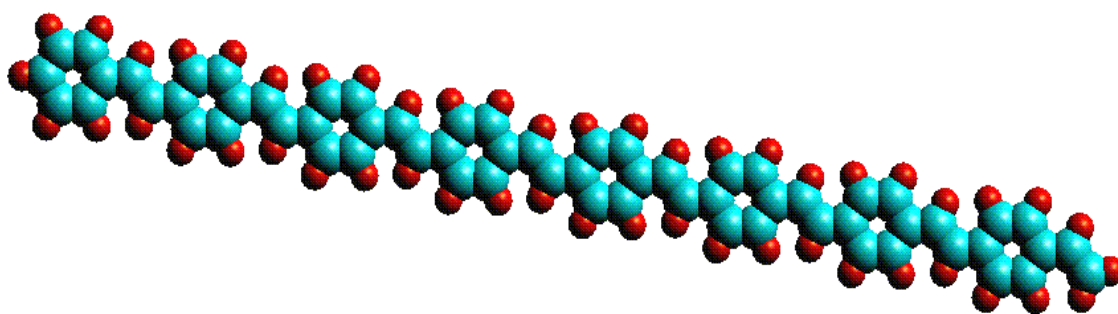


Figura 5.4: Molécula de PPV com oito unidades estruturais.

há experiências que demonstram que a muito baixas temperaturas é uma molécula plana [75] e também as há mostrando que no vácuo os planos dos grupos aromáticos são perpendiculares ao plano do grupo vinileno [76]. Os resultados das nossas simulações da molécula  $C_8H_8$  sugerem que a conformação planar e a conformação em que os grupos funcionais têm planos perpendiculares são ambas estáveis e, em termos energéticos, não são significativamente diferentes. Todavia, a conformação não planar é energeticamente a mais favorável. Para cadeias maiores, o aumento do grau de conjugação favorece a estabilidade da conformação planar das moléculas.

Na Tabela 5.1 são colocados em confronto os comprimentos calculados para as diversas ligações em cada molécula com os valores médios típicos referidos na literatura para cada tipo de ligação [28] e com valores experimentais de difração de electrões no trans-stilbeno [77]. O índice inferior em cada carbono indica o número de átomos a que está ligado esse carbono. Assim,  $C_3 - C_2$  indica uma ligação simples entre dois átomos de carbono, um deles ligado a 3 outros átomos e o outro ligado apenas a dois. Por seu lado,  $C_6$  quer apenas indicar a ligação entre dois átomos de carbono do anel aromático no PPV. No PPV, as ligações  $C_3 - H$  apresentam diferentes comprimentos de ligação quando se trata de átomos de hidrogénio ligados ao grupo fenilo (1.119 Å) ou quando são átomos de hidrogénio ligados ao grupo vinileno (1.122 Å). De uma forma geral, a concordância entre os valores calculados e os resultados experimentais é excelente.

Tabela 5.1 - Comprimentos de ligação médios em cadeias de PDA e de PPV com 16 unidades ( $\text{\AA}$ )

Tipo de ligação	Valores calculados		Valores experimentais	
	PDA	PPV	ref. [28]	ref. [77]
$C_3 - H$	1.119	1.122	1.08	1.09
$C_3 - H$		1.119	1.08	1.09
$C_3 - C_2$	1.410		1.45	
$C_3 - C_3$		1.443	1.46	1.44
$C_3 = C_3$	1.338	1.339	1.34	1.33
$C_2 \equiv C_2$	1.223		1.20	
$C_6$		1.391	1.40	1.39

### 5.2.2 Padrões de dimerização

Um método para avaliar as alterações estruturais devidas, por exemplo, à injeção de carga eléctrica numa molécula, consiste em determinar para cada átomo de carbono, ao longo da cadeia conjugada, as diferenças nos comprimentos das ligações que este estabelece com os 2 átomos de carbono vizinhos. Definimos assim o parâmetro de dimerização para um átomo de carbono como sendo

$$d_n = |b_{n-1} - b_{n+1}| \quad , \quad (5.1)$$

em que  $b_{n\pm 1}$  é o comprimento da ligação entre os átomos  $n$  e  $n \pm 1$ .

No caso das moléculas de PDA, todos os átomos de carbono são analisados daí resultando o padrão de dimerização da Figura 5.5. Já para o PPV é feito um percurso de um extremo ao outro da molécula, ao longo de um dos dois percursos equivalentes de ligações de carbono conjugadas, deixando de fora 2 átomos de carbono por cada grupo fenilo. O padrão de dimerização é o mostrado na Figura 5.6. Em qualquer dos



polímeros, é analisada a molécula com 16 unidades.

No PDA verifica-se a ocorrência de dois valores típicos da dimerização: os valores mais elevados correspondem aos átomos centrais de cada monómero, cujos parâmetros de dimerização são devidos às diferenças entre comprimentos de ligações simples e triplas, enquanto os mais baixos são dos restantes átomos, correspondendo a diferenças entre comprimentos de ligação simples e duplas. Os átomos próximos das extremidades denotam uma ligeiro aumento nos seus parâmetros de dimerização.

Quanto ao PPV, a dimerização exhibe três valores típicos correspondendo a outros tantos tipos não equivalentes de átomos de carbono no polímero (ver Figura 5.2): os valores mais elevados devem-se aos átomos dos grupos vinileno (átomos *e* e *f*); os mais baixos referem-se aos átomos dos grupos fenilo que não se ligam aos grupos vinileno (*b* e *c*); os restantes são dos átomos *a* e *d*.

### 5.2.3 Cargas atómicas de Mulliken

A densidade electrónica de valência é avaliada no sentido de se saber a carga de Mulliken em cada átomo bem como a sua distribuição média, quer pelos diferentes elementos químicos de cada molécula, quer pelos seus monómeros.

Nas Figuras 5.7 e 5.8 podemos ver como as cadeias de PDA e de PPV são diferentes quanto aos sinais da carga de Mulliken armazenada nos átomos de hidrogénio e de carbono. Para ambos os polímeros, a carga de Mulliken armazenada nos átomos de cada elemento químico tende para um valor constante à medida que aumenta o

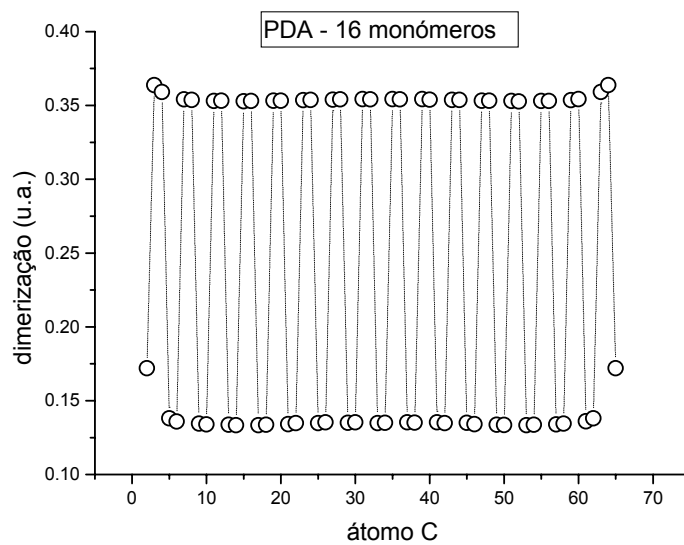


Figura 5.5: Padrão de dimerização da molécula de PDA com 16 monómeros.

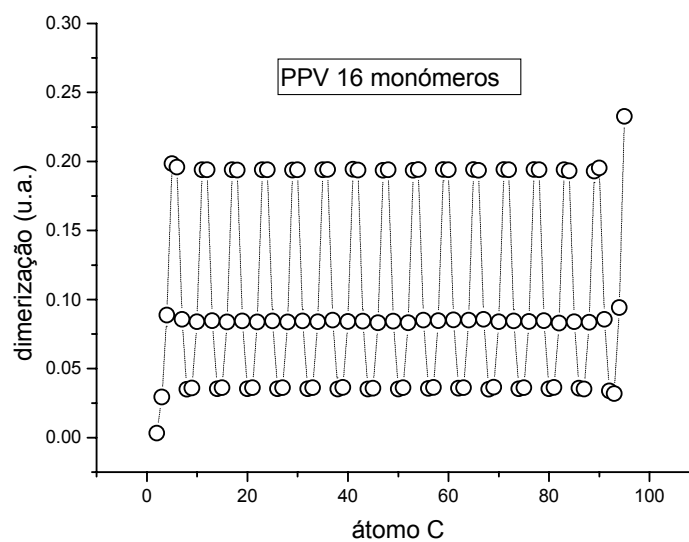


Figura 5.6: Padrão de dimerização da molécula de PPV com 16 monómeros.

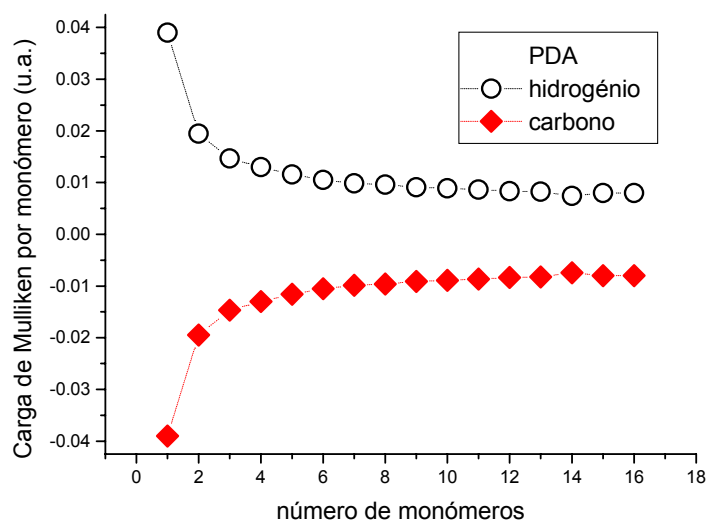


Figura 5.7: Carga de Mulliken média por monómero armazenada nos átomos de hidrogênio e de carbono de cadeias de PDA em função do número de monómeros.

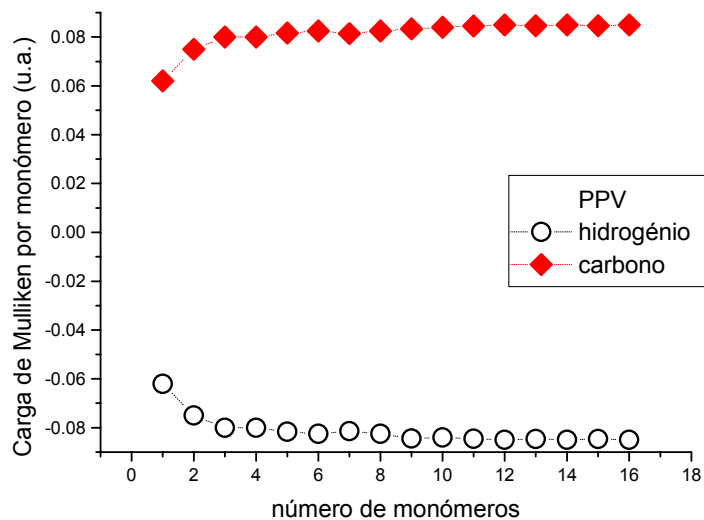


Figura 5.8: Carga de Mulliken média por monómero armazenada nos átomos de hidrogênio e de carbono de cadeias de PPV em função do número de monómeros.

comprimento da cadeia.

## 5.3 Efeitos da injeção de cargas

Foram injectadas cargas eléctricas positivas e negativas em moléculas de PDA e PPV com o número de monómeros a variar entre 1 e 16. Foram obtidas moléculas com cargas<sup>1</sup> numa gama de -3 a +3 para o PDA e de -3 a +2 para o PPV (em alguns casos foi possível obter simulações do PPV com carga +3). Por conveniência, daqui em diante uma carga -1 significará que foi injectado um electrão e uma carga +1 designará a injeção de uma lacuna na cadeia.

Para cada tipo e quantidade de carga injectada foram obtidas as estruturas poliméricas relaxadas, verificando-se a ocorrência de defeitos estruturais (*cf.* §5.3.2). Também se observam alterações na distribuição da carga de Mulliken (*cf.* §5.3.3).

### 5.3.1 Estados moleculares

Os estados moleculares de spin encontrados nestas simulações são singletos para cadeias poliméricas com carga nula, dubletos para cadeias com carga  $\pm 1$ , singletos e/ou tripletos para cadeias com carga  $\pm 2$  e dubletos para cadeias com carga  $\pm 3$ , conforme se pode ver nas Tabelas 5.2 e 5.3, salvo as excepções assinaladas.

---

<sup>1</sup>O leitor encontrará com frequência o termo "molécula com carga" ou outro equivalente, em vez do termo "ião". A opção tomada não só deixa claro, em termos de linguagem, que se trata de duas entidades distintas, molécula e carga, como do ponto de vista físico é relevante manter essa distinção, conforme se tornará evidente ao longo do texto.

Tabela 5.2 - Estados moleculares de spin para o PDA

$n$	Carga total						
	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
1		S	D	S	D		
2	D	S/T	D	S	D		
3	D	S/T	D	S	D	S	
4	D	S/T	D	S	D	S/T	
5-8	D	S/T	D	S	D	S/T	D
9-16	D	T	D	S	D	T	D
S - singleto; D - dubleto; T - tripleto							

Tabela 5.3 - Estados moleculares de spin para o PPV

$n$	Carga total					
	-3	-2	-1	0	+1	+2
1-2	D	S/T	D	S	D	S
3-4	D	S/T	D	S	D	S/T
5-13	D	T	D	S	D	T
14-16		T	D	S	D	T
S - singleto; D - dubleto; T - tripleto						

Assim, para as cadeias de comprimentos  $n = 3$  e  $n = 4$  ( $n$  é o número de unidades da cadeia), no caso do PDA, só é possível calcular a estrutura electrónica resultante da injeção de três lacunas, sem se verificar a ocorrência de uma divergência em termos energéticos, para estados de multiplicidade  $M = 4$ <sup>2</sup>. Para cadeias com um número de unidades maior que 8, só para os estados tripletos resultantes da injeção de duas cargas do mesmo sinal não ocorre divergência energética no processo de cálculo auto-consistente.

Já para o PPV, e também no caso da injeção de duas cargas, só nos estados tripletos de cadeias com  $n > 5$ , para a injeção de lacunas, e  $n > 4$ , para a injeção

<sup>2</sup>A multiplicidade  $M$  de um estado representa o número de componentes possíveis de spin para um sistema com spin total  $S$ , e é dada por  $M = 2S + 1$ .

de electrões, não ocorrem divergências energéticas.

### 5.3.2 Padrões de dimerização

Os padrões de dimerização das moléculas com carga injectada apresentam alterações relativamente aos das moléculas não ionizadas. Estas alterações são em número igual ao de cargas injectadas, mostram ser espacialmente localizadas, constituindo por isso defeitos estruturais dado que são desvios à estrutura regular relaxada, e são independentes do sinal das cargas injectadas.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 mostram-se os padrões de dimerizações do PDA e do PPV após a injeção de um electrão (círculos a cheio) e de uma lacuna (círculos abertos). Para facilitar a análise da dimerização, é preferível para cada caso comparar o padrão obtido depois de injectar uma carga com o que caracteriza a correspondente cadeia neutra. Assim, a variação da dimerização é ilustrada nas Figuras 5.11 a 5.15 para a injeção de cargas negativas no PDA e no PPV. As variações da dimerização obtidas para a injeção de cargas positivas são semelhantes. Uma variação de dimerização positiva significa que são acentuadas as diferenças nos comprimentos de ligação com os átomos vizinhos, enquanto uma variação negativa corresponde a uma atenuação dessas diferenças.

Um aspecto imediato de notar é a sobreposição quase perfeita entre o defeito central induzido por três cargas com o que é induzido por uma só carga, tanto no caso do PDA (Figura 5.11) como no caso do PPV (Figuras 5.13 e 5.15).

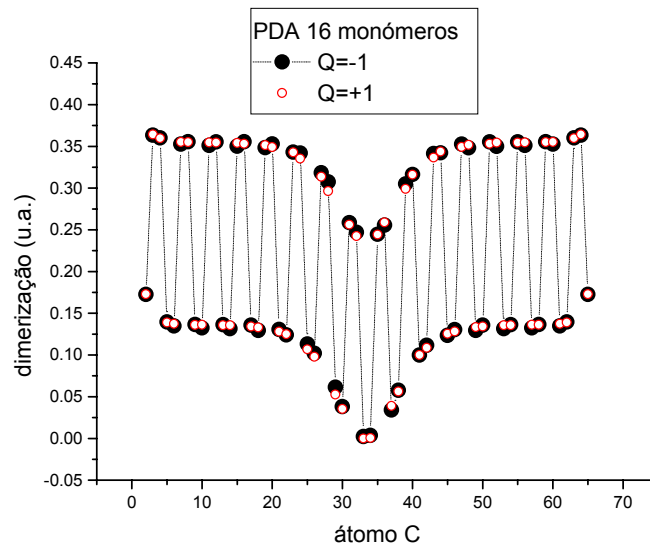


Figura 5.9: Padrão de dimerização da molécula de PDA com 16 monómeros e uma carga injectada.

No PPV, os defeitos estruturais estendem-se por três monómeros. Os centros destes defeitos localizam-se nos átomos  $e$  e  $f$  do oitavo monómero, no caso da injeção de uma carga; nos átomos  $e$  e  $f$  do monómero 3 e  $b$  e  $c$  do monómero 14, se forem injectadas duas cargas; e nos átomos  $e$  e  $f$  dos monómeros 2, 8 e 14, no caso de serem injectadas três cargas.

Quanto ao PDA, os defeitos estruturais são mais extensos, afectando pronunciadamente 4 monómeros. Os centros dos defeitos localizam-se entre os monómeros 8 e 9 se tiver sido injectada uma carga; para duas cargas, temos um centro entre o 3º e o 4º monómeros e o outro centro entre o 13º e o 14º; no caso de serem injectadas três cargas, os centros dos defeitos situam-se entre os monómeros 2 e 3, 8 e 9, e 14 e 15.

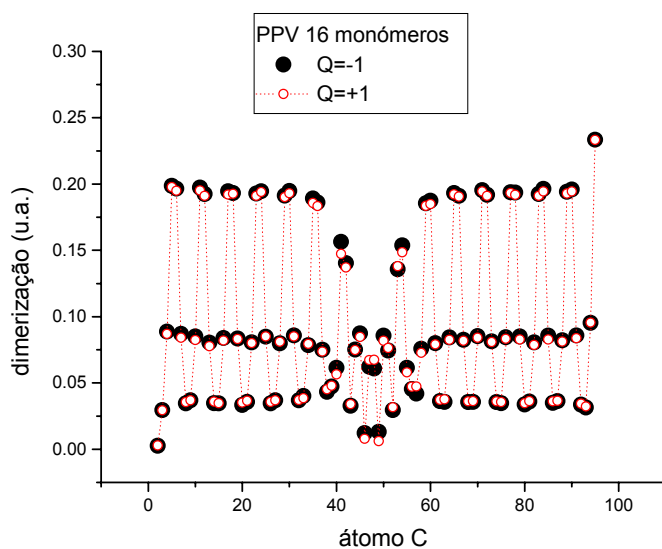


Figura 5.10: Padrão de dimerização da molécula de PPV com 16 monómeros e uma carga injectada.

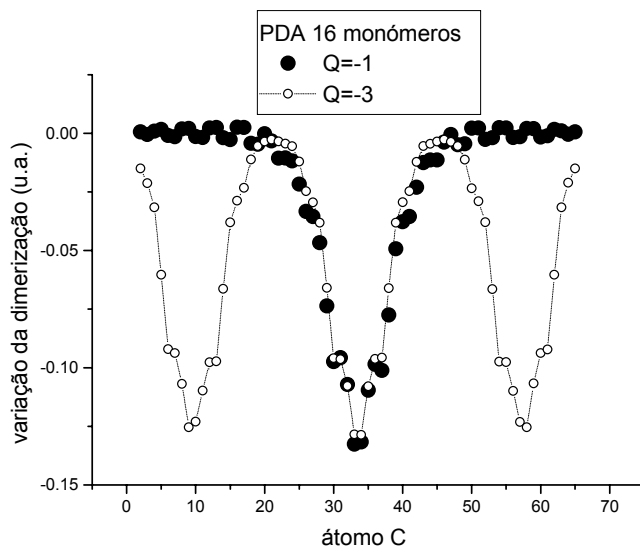


Figura 5.11: Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PDA com 16 monómeros devida à injeção de um e de três electrões.



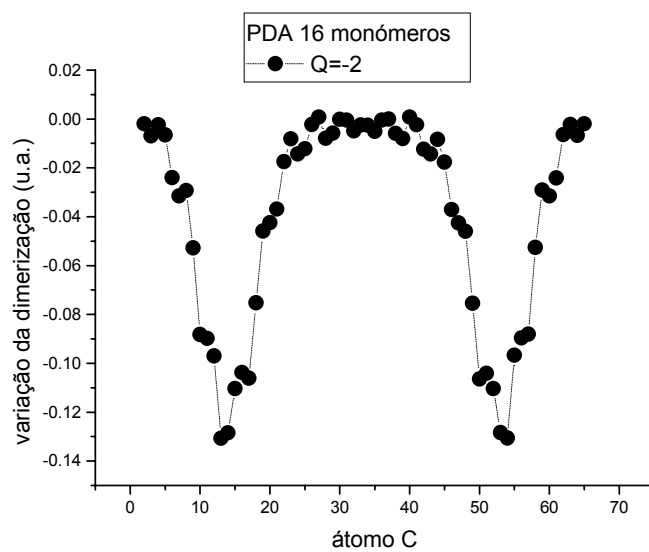


Figura 5.12: Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PDA com 16 monómeros devida à injeção de dois electrões.

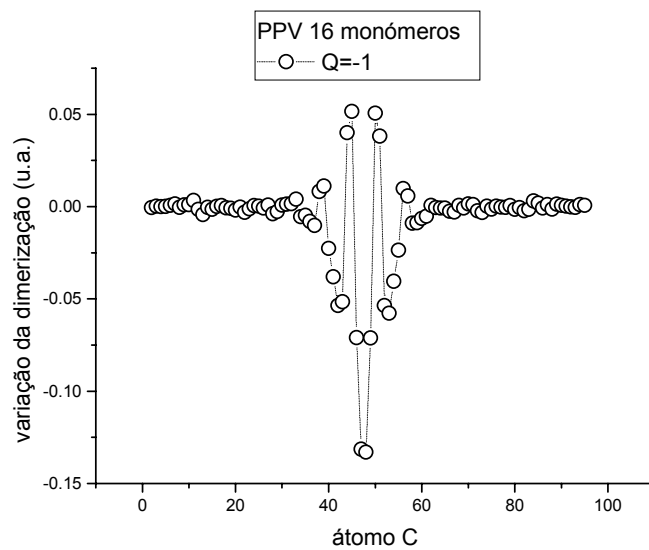


Figura 5.13: Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PPV com 16 monómeros devida à injeção de um electrão.

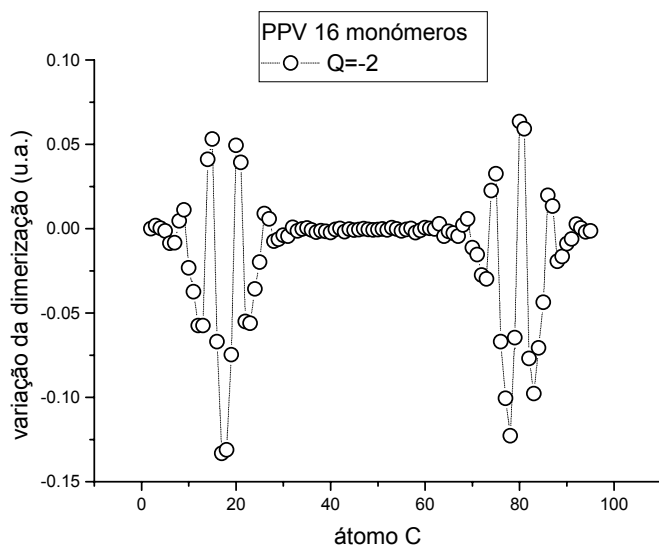


Figura 5.14: Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PPV com 16 monómeros devida à injeção de dois electrões.

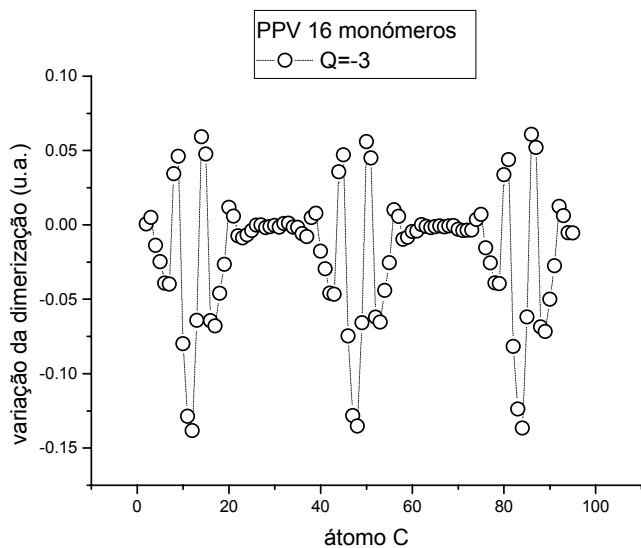


Figura 5.15: Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PPV com 16 monómeros devida à injeção de três electrões.

### 5.3.3 Distribuição de cargas de Mulliken

A partir da densidade electrónica associada a cada átomo, é calculada a carga de Mulliken correspondente. Podem assim analisar-se diferentes aspectos da distribuição de carga eléctrica numa molécula polimérica.

#### Distribuição de carga pelos elementos químicos

As cargas injectadas nas moléculas distribuem-se de modo diverso em cada polímero, sendo essa distribuição independente do número de cargas e do estado de spin do sistema. Os nossos resultados sugerem que a maior parte da carga injectada no PDA é armazenada nos átomos de carbono (entre 69 e 73%), enquanto no PPV a repartição de carga entre os elementos químicos é mais equilibrada, pois apenas 54 a 55 % da carga fica armazenada nos átomos de carbono.

Na Tabela 5.4 mostram-se, para as cargas  $Q$  injectadas, as percentagens de carga armazenada por cada elemento químico em cada um dos polímeros estudados. Foram usadas cadeias com 16 unidades, excepto nos casos assinalados. Para cadeias mais curtas, a distribuição não é significativamente diferente excepto para  $n < 8$  no caso do PDA e  $n < 3$  no caso do PPV, em que a diferença na distribuição de carga pelos elementos químicos é atenuada.

Tabela 5.4 - Distribuição de carga pelos elementos químicos (%)

		Q=-3	Q=-2	Q=-1	Q=+1	Q=+2	Q=+3	
Polímero		D	S	T	D	S	T	D
PDA	C	71	70 <sup>a)</sup>	71	72	73	69 <sup>a)</sup>	71
	H	29	30 <sup>a)</sup>	29	28	27	31 <sup>a)</sup>	29
PPV	C	56 <sup>b)</sup>	55 <sup>c)</sup>	55	55	54	54 <sup>c)</sup>	54
	H	44 <sup>b)</sup>	45 <sup>c)</sup>	45	45	46	46 <sup>c)</sup>	46
		a) $n = 8$		b) $n = 13$		c) $n = 4$		

### Distribuição de carga pelos átomos de carbono e de hidrogénio

A distribuição de carga por todos os átomos das moléculas de qualquer um dos polímeros, resultante da injeção de carga, apresenta padrões que dependem apenas do número de cargas injectadas. A análise que se segue incide sobre cadeias com 16 unidades e considera separadamente os átomos de hidrogénio e os de carbono.

Para moléculas sem carga injectada, há diferenças significativas entre os polímeros estudados. Enquanto no PPV os átomos de carbono têm carga positiva ou quase nula (Figura 5.16), já no PDA há uma alternância entre pares de átomos com carga positiva e pares de átomos com carga negativa (Figura 5.18). Assim se explica que a carga total armazenada nos átomos de carbono do PPV seja uma ordem de grandeza superior e de sinal contrário à carga armazenada nos átomos de carbono do PDA, pois o número de átomos de carbono no PPV é apenas 30% superior ao do PDA.

Os átomos centrais de cada unidade de uma cadeia de PDA têm carga negativa, tendo os restantes carga positiva. Por sua vez, no PPV, os átomos das posições *a* e *d* (ver Figura 5.2), os únicos que não se ligam a átomos de hidrogénio, destacam-se

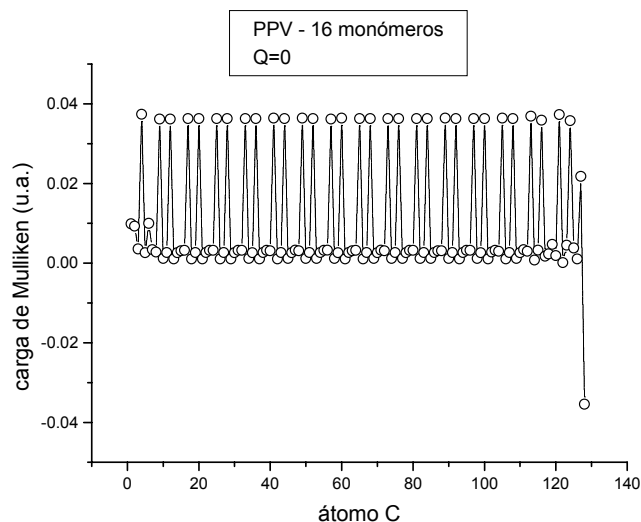


Figura 5.16: Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros.

por terem carga positiva.

Os átomos de hidrogénio da molécula de PPV têm carga negativa e, com excepção dos átomos localizados nas extremidades da molécula, a carga neles armazenada é muito semelhante (Figura 5.17). No caso do PDA, os átomos de hidrogénio têm todos carga positiva (Figura 5.19).

As cargas injectadas nas moléculas vão alterar as distribuições de carga de Mulliken anteriores. Para conhecer as novas distribuições de carga nos átomos das moléculas de PPV, olharemos para as Figuras 5.20 a 5.22 (cargas dos átomos de carbono) e 5.26 a 5.28 (cargas dos átomos de hidrogénio). Será útil saber como cada conjunto de cargas injectadas numa molécula se distribui pelos respectivos átomos, e é a variação das cargas armazenadas em cada átomo de carbono, que resulta da injeção de carga,

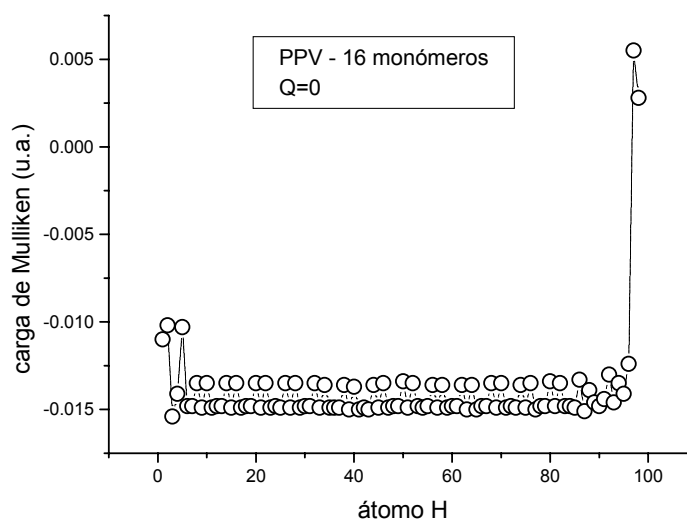


Figura 5.17: Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PPV com 16 monómeros.

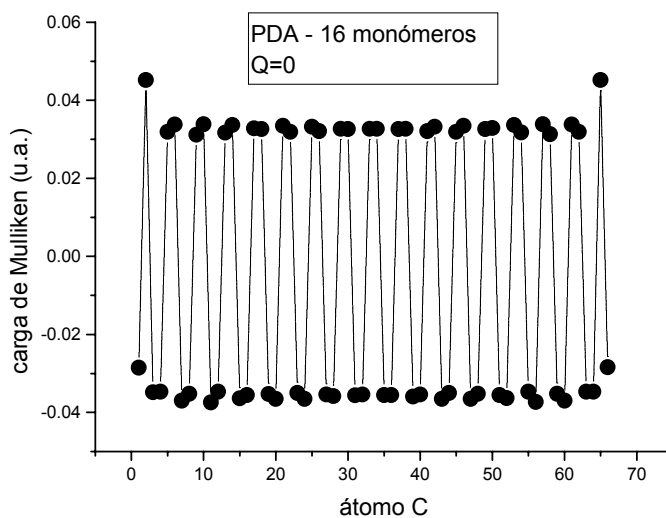


Figura 5.18: Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros.

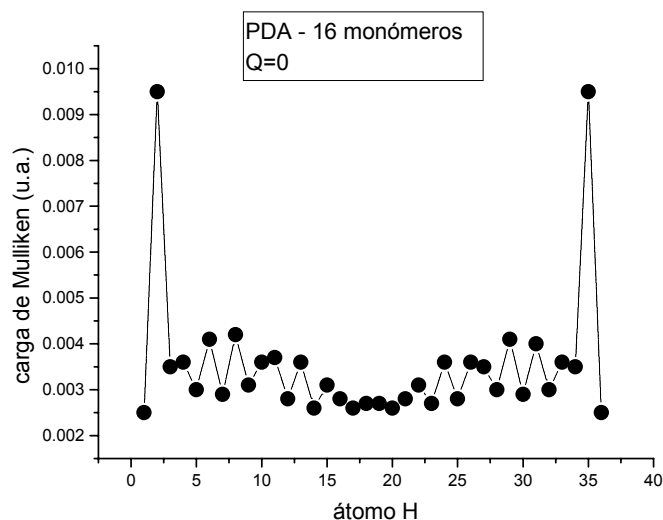


Figura 5.19: Carga de Mulliken dos átomos de hidrogênio de uma molécula de PDA com 16 monómeros.

que se mostra nas Figuras 5.23 a 5.25.

Por sua vez, as cargas distribuídas pelos átomos de carbono no PDA são mostradas nas Figuras 5.29 a 5.31, enquanto para os átomos de hidrogênio são mostradas nas Figuras 5.35 a 5.37. As variações das cargas armazenadas nos átomos de carbono, resultantes da injeção de carga em moléculas de PDA, são ilustradas nas Figuras 5.32 a 5.34.

As variações de carga nos átomos de hidrogênio, quer no PPV, quer no PDA, não são mostradas, pois estas variações têm uma forma semelhante às apresentadas nas Figuras 5.26 a 5.28 e 5.35 a 5.37, respectivamente.

Tal como no caso dos defeitos estruturais, a um número de cargas injectadas numa cadeia corresponde igual número de distribuições distintas de carga de Mulliken

pelos átomos de hidrogénio e de carbono. Essas distribuições de carga de Mulliken localizam-se nas mesmas posições dos defeitos estruturais. A associação entre a localização da carga injectada e o defeito estrutural formado para acolher essa carga é vulgarmente designada por polarão [78].

Pode também observar-se que, em qualquer dos polímeros, os átomos de carbono apresentam alternância no sinal das cargas de Mulliken neles armazenadas. Olhando para os gráficos da carga armazenada nos átomos de carbono, nota-se que a carga injectada se distribui por átomos alternados, induzindo nos átomos vizinhos cargas de Mulliken de sinal contrário. Nos átomos de hidrogénio não se verifica este comportamento.

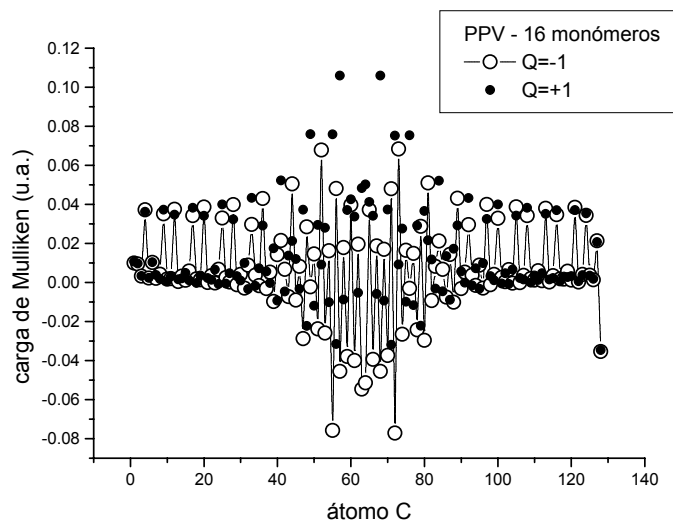


Figura 5.20: Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e uma carga injectada.



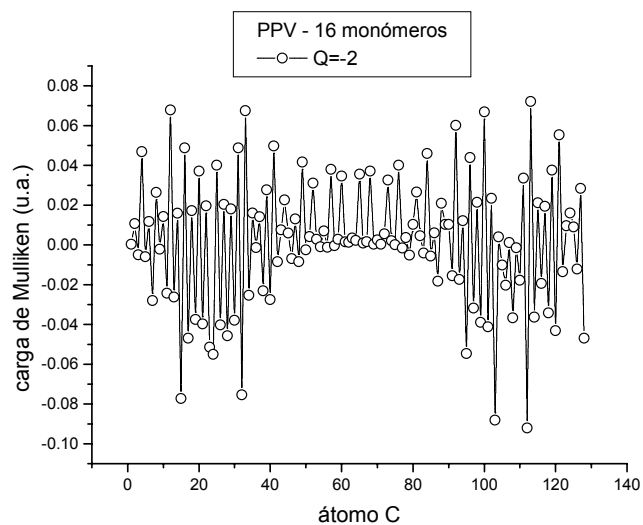


Figura 5.21: Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e dois electrões injectados.

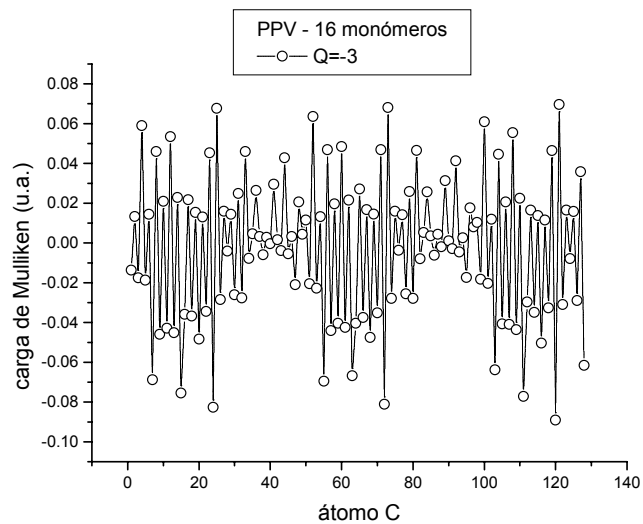


Figura 5.22: Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e três electrões injectados.

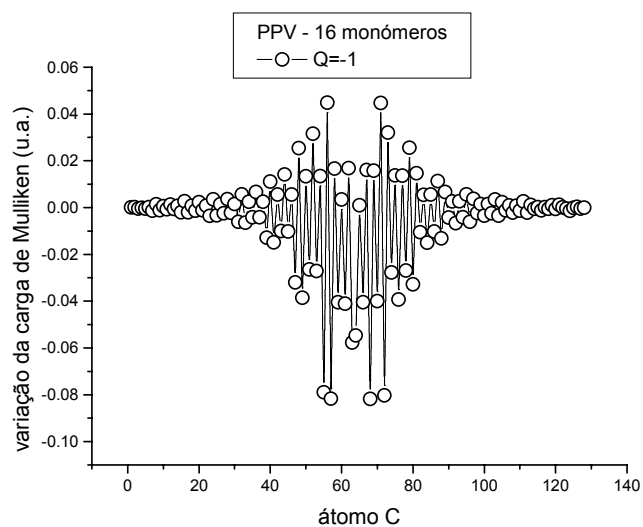


Figura 5.23: Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e um electrão injectado.

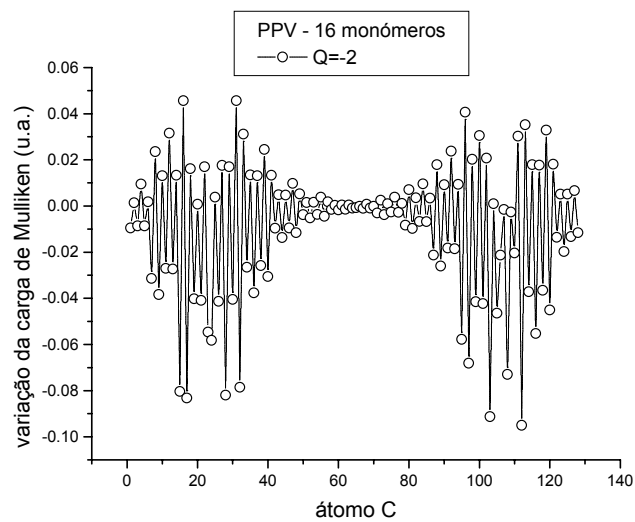


Figura 5.24: Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e dois electrões injectados.

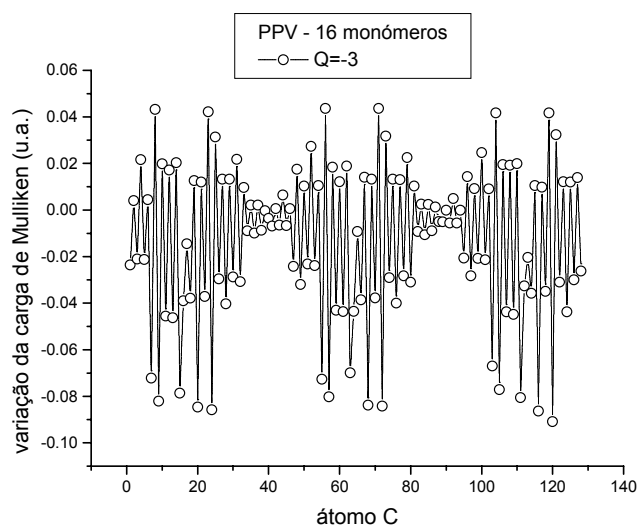


Figura 5.25: Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e três electrões injectados.

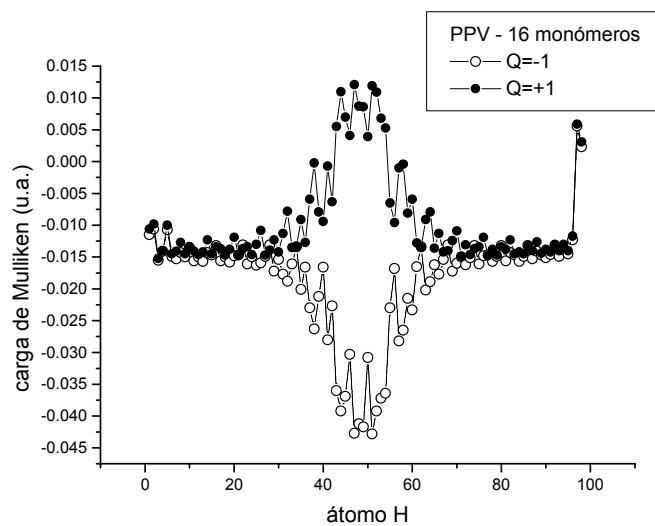


Figura 5.26: Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PPV com 16 monómeros e uma carga injectada.

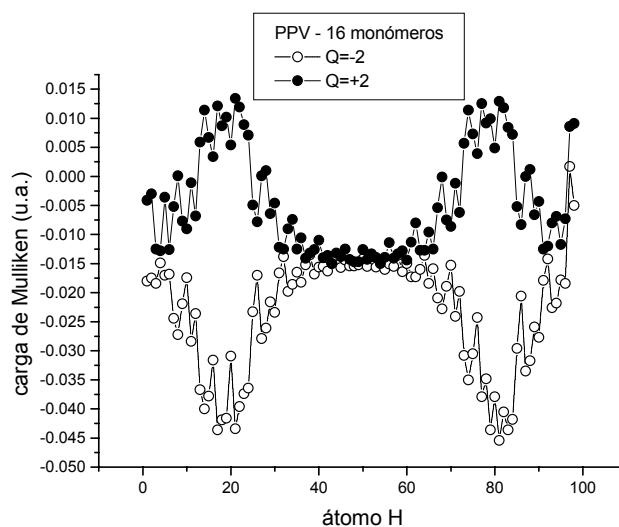


Figura 5.27: Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PPV com 16 monómeros e duas cargas injectadas.

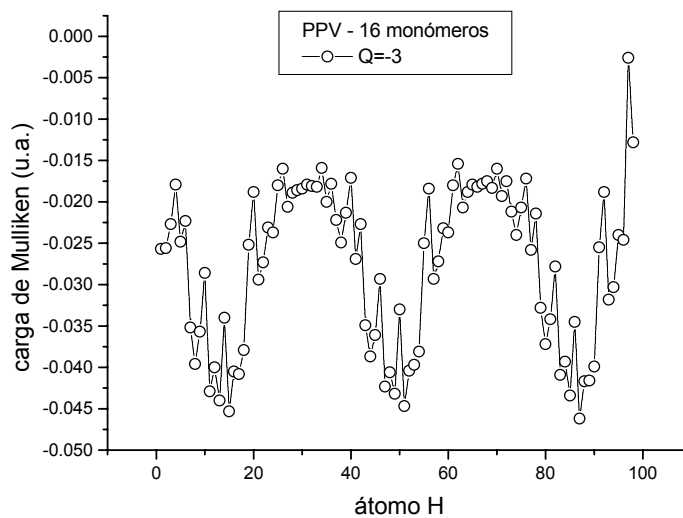


Figura 5.28: Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PPV com 16 monómeros e três electrões injectados.

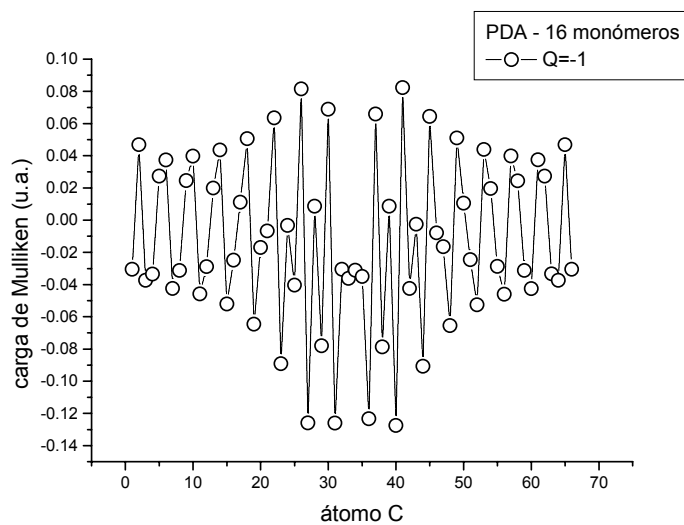


Figura 5.29: Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e um electrão injectado.

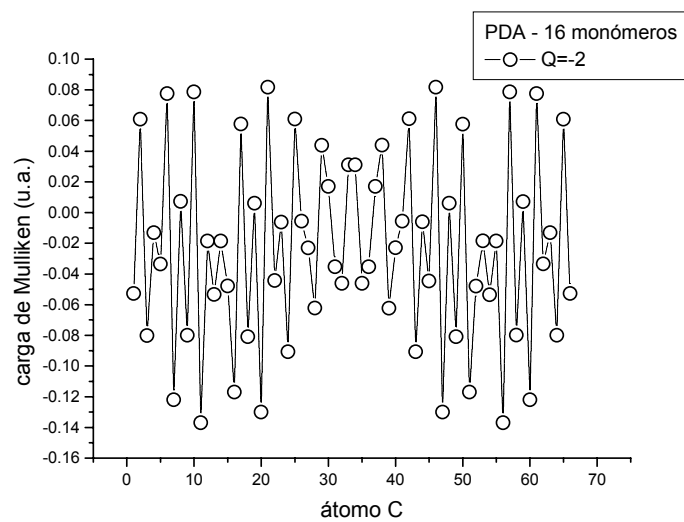


Figura 5.30: Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e dois electrões injectados.

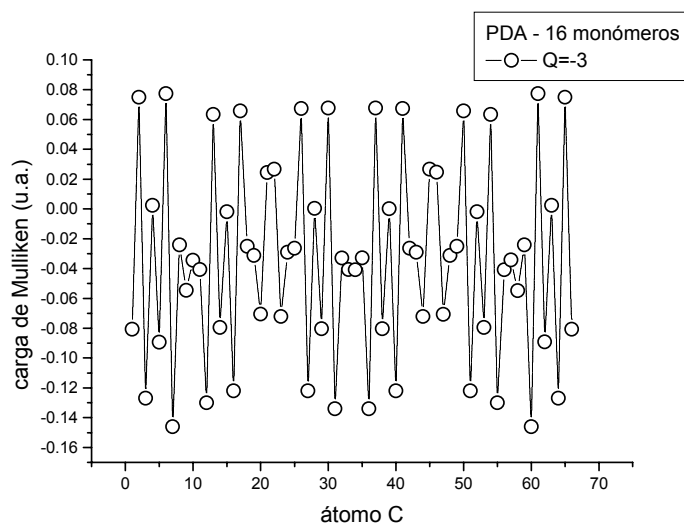


Figura 5.31: Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e três electrões injectados.

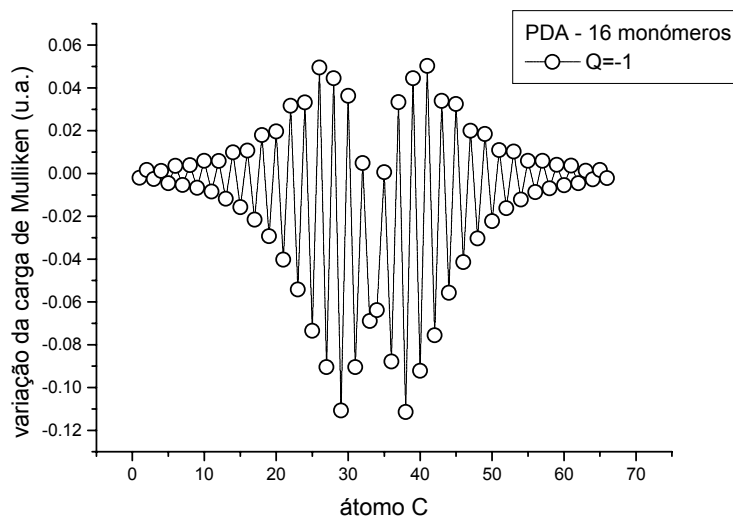


Figura 5.32: Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e um electrão injectado.

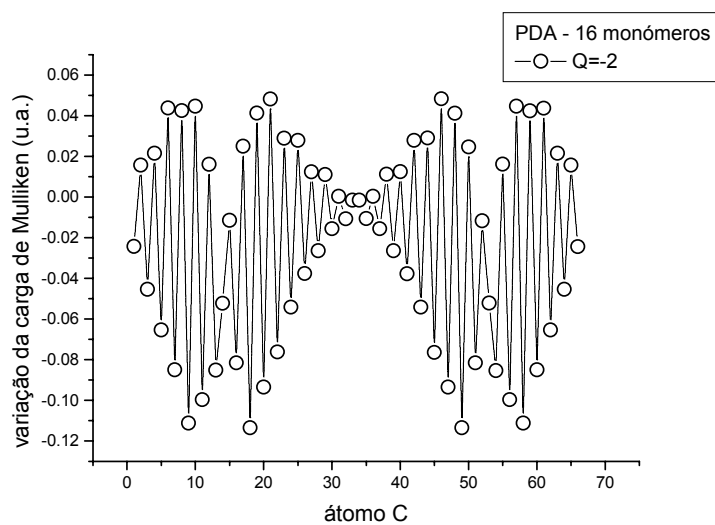


Figura 5.33: Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e dois electrões injectados.

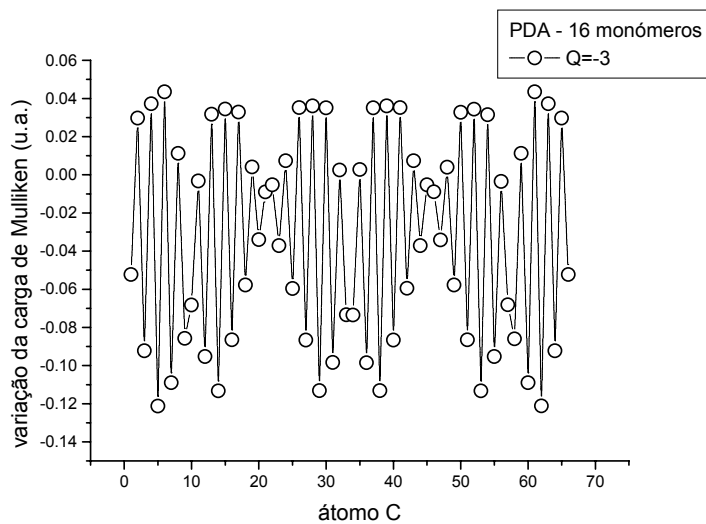


Figura 5.34: Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e três electrões injectados.

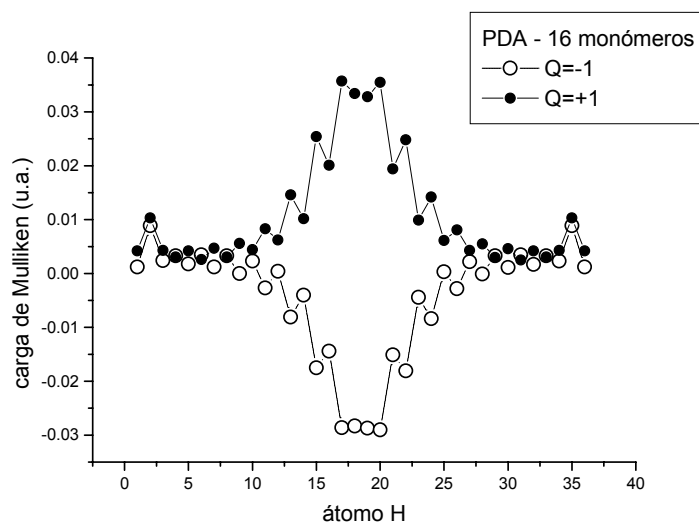


Figura 5.35: Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PDA com 16 monómeros e uma carga injectada.

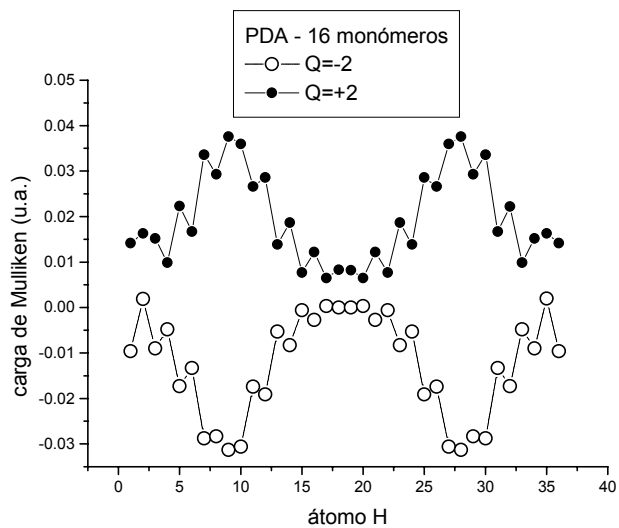


Figura 5.36: Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PDA com 16 monómeros e duas cargas injectadas.



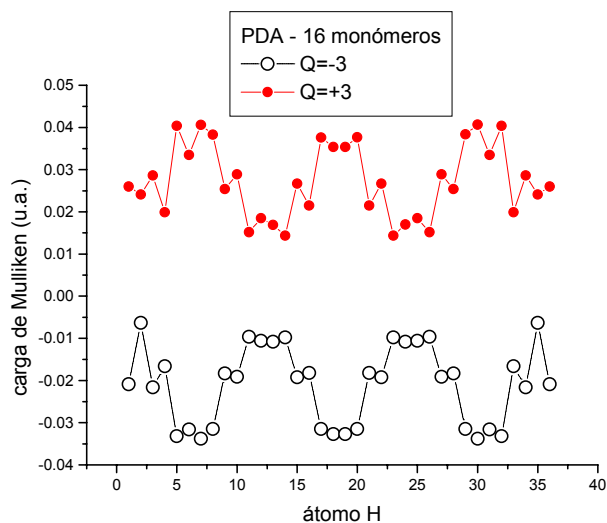


Figura 5.37: Carga de Mulliken dos átomos de hidrogênio de uma molécula de PDA com 16 monómeros e três cargas injectadas.

### Distribuição de carga pelos monómeros das moléculas

Pode ainda identificar-se a carga armazenada, por elemento químico, em cada monómero de uma molécula. As Figuras 5.38 e 5.39 representam a variação de carga nos átomos de carbono de uma molécula ocorrida após a injeção de uma carga e permitem identificar imediatamente por quantos monómeros se estende a carga injectada que origina um polarão: 8 no PDA e 4 no PPV. A maior extensão dos polarões na molécula do PDA deve-se ao seu menor número de átomos para acomodar a mesma quantidade de carga injectada comparativamente com o PPV.

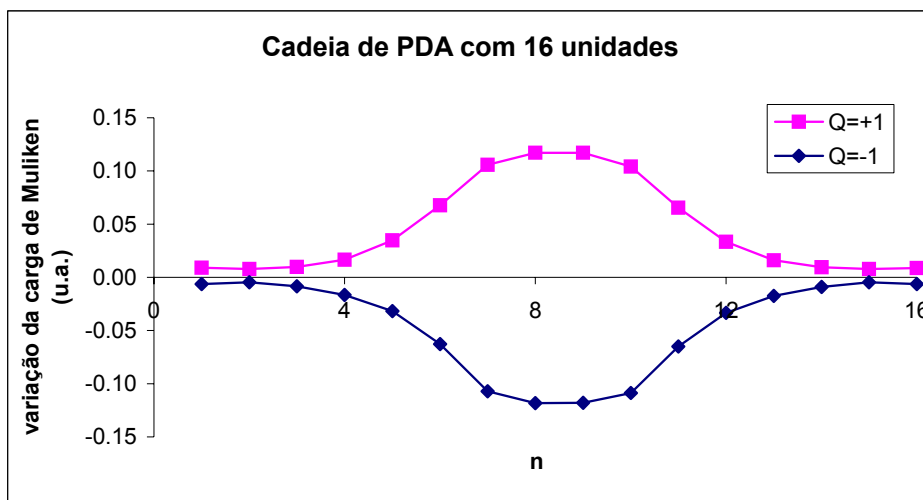


Figura 5.38: Variação da carga armazenada nos átomos de carbono em cada monômero de uma molécula de PDA após a injeção de uma carga (elétron ou lacuna).

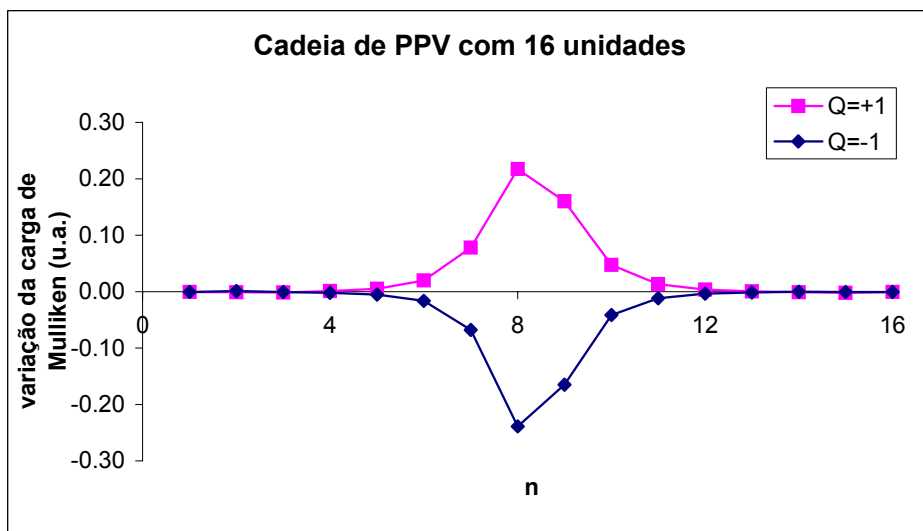


Figura 5.39: Variação da carga armazenada nos átomos de carbono em cada monômero de uma molécula de PPV após a injeção de uma carga (elétron ou lacuna).

### **Comentário à alternância das cargas dos átomos de carbono**

A alternância da carga armazenada nos átomos de carbono, tanto no PDA como no PPV, não é resultado de um qualquer artifício de cálculo. A descrição de espectros XPS ("X-ray Photoelectron Spectra") de um polímero conjugado como o poliacetileno não era correcta pelo modelo SSH (Su, Schrieffer, Heeger) [63] [64] em que a carga armazenada nos átomos de carbono ao longo da molécula, embora variando, era sempre do mesmo sinal. Já a descrição pelo modelo PPP (Pariser, Parr, Pople) [79], segundo a qual há uma alternância de carga nos átomos de carbono e com maiores amplitudes ao longo da molécula, tem como resultado uma excelente sobreposição entre curvas espectrais medidas e calculadas [80].

A distribuição espacial de polarões, formados pela injeção e relaxação de cargas nas cadeias poliméricas, depende da forma como se distribuem as cargas injectadas ao longo das cadeias. A análise de espectros ENDOR ("Electron Nuclear Double Resonance") do PPV possibilita a avaliação da extensão espacial de polarões pelo estudo do acoplamento hiperfino, determinando assim a densidade de spin ao longo da cadeia polimérica [81]. A aplicação de um modelo baseado no método PPP na interpretação de espectros ENDOR do PPV sugere que os polarões têm uma extensão de cerca de 4 unidades centrados num grupo vinileno [82], o que está em perfeita concordância com os nossos resultados.

## 5.4 Mobilidade eléctrica

Uma vez injectada uma carga numa molécula de polímero, como vai essa carga reagir à aplicação de um campo eléctrico na direcção paralela ao eixo da molécula? A facilidade com que a carga se move ao longo da molécula sob acção desse campo eléctrico é traduzida pela sua mobilidade que é definida como a razão entre a velocidade de deslocamento da carga,  $v$ , e a intensidade do campo eléctrico aplicado,  $E$ , ou seja

$$\mu = v/E \quad . \quad (5.2)$$

### 5.4.1 Critério e método de estimativa da mobilidade eléctrica

As simulações efectuadas consistiram em tomar as estruturas poliméricas com carga relaxadas e então aplicar um campo eléctrico uniforme paralelo ao eixo longitudinal das moléculas. No caso de uma cadeia com uma carga, esta encontra-se inicialmente distribuída por algumas unidades localizadas em torno da posição central. Se se tratar de duas cargas do mesmo sinal, cada uma localiza-se em algumas unidades dos extremos da molécula. As cadeias escolhidas para estas simulações têm dezasseis unidades, pois são suficientemente compridas para permitirem observar o movimento da carga ao longo do eixo longitudinal da molécula.

A estimativa da mobilidade eléctrica exige a definição de critérios quanto à localização da carga injectada na molécula ao longo do tempo, isto é, em cada passo de

dinâmica molecular. Vale para tal a possibilidade de ter acesso à densidade electrónica de valência associada a cada átomo no termo de cada iteração do ciclo de minimização de energia. Tomando a distribuição das densidades electrónicas de valência da última iteração em cada ciclo, é possível estimar a velocidade de deslocamento das cargas e logo calcular a sua mobilidade.

### **5.4.2 Limites inferiores de campo para a mobilidade de carga**

Os resultados obtidos mostram que, para cada polímero, existe um valor para a intensidade do campo eléctrico abaixo do qual não é produzido qualquer movimento das cargas injectadas (*cf.* Tabela 5.5). Este valor limiar depende do número e do sinal das cargas injectadas.

### **5.4.3 Regimes de mobilidade de carga**

A resposta de uma cadeia com carga eléctrica injectada à aplicação de um campo eléctrico é avaliada pela observação do movimento das cargas e do deslocamento dos defeitos estruturais associados, ou seja, observa-se o comportamento dos polarões. Obtêm-se dois tipos de resposta correspondentes a outras tantas gamas de intensidades de campo eléctrico.

### Regime de baixa mobilidade

Numa região de campos moderados (de intensidade pouco superior ao limiar), verifica-se que tanto a carga como o defeito estrutural se deslocam simultaneamente. Diz-se então que o polarão é deslocado pela acção do campo eléctrico. Este é um regime de baixa mobilidade.

Medindo o tempo, isto é, contando o número de passos de dinâmica molecular que o pico da distribuição de carga demora a passar de monómero em monómero, pode estimar-se a sua velocidade. O movimento da carga numa molécula apresenta três regimes: movimento acelerado no início, movimento uniforme na maior parte do percurso e movimento retardado ao atingir o extremo da molécula. O primeiro tipo de movimento ocorre nos primeiros passos. O segundo, aquele cuja velocidade é usada na expressão (5.2), decorre desde a passagem pelo 2º ou 3º monómero até ao penúltimo a ser percorrido. Finalmente, a carga diminui de velocidade até atingir a sua nova localização na extremidade da molécula.

A observação ao longo do tempo da variação do padrão de dimerização, resultante da injeção de carga, permite verificar que o defeito estrutural acompanha exactamente a carga em cada instante. A Figura 5.40 ilustra isto mesmo para o caso de uma molécula de PPV em que foram injectados dois electrões e que está sujeita a um campo eléctrico com intensidade igual a  $2.5 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ . Nesta Figura, os gráficos do lado esquerdo correspondem à distribuição da carga injectada pelos 16 monómeros da molécula, sendo distinguida a carga localizada nos átomos de hidrogénio (círculos me-

nores) da localizada nos átomos de carbono (círculos maiores). Do lado direito, e para o mesmo passo da simulação, isto é, para o mesmo instante, mostra-se a variação do padrão de dimerização, assinalando em cada caso os monómeros  $M_i$  correspondentes a cada pico da variação do padrão de dimerização.

### Regime de alta mobilidade

Para campos mais intensos, não se verifica o deslocamento do polarão ao longo do eixo longitudinal da molécula. O que se observa é a destruição do polarão inicial localizado no centro da molécula e a formação de um novo polarão no local para onde entretanto já se deslocara a carga. De facto, logo após o primeiro ciclo de iterações auto-consistente, a carga injectada já se encontra num dos extremos da molécula deixando na posição central um defeito estrutural sem carga. Estão assim criadas duas situações de instabilidade que a seu tempo convergem para o equilíbrio. Na Figura 5.41 pode ver-se a variação do padrão de dimerização resultante da injeção de um electrão antes da aplicação de um campo eléctrico com a intensidade de  $5 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$  numa molécula de PPV com 16 monómeros e após se atingir uma situação de equilíbrio. A observação da evolução no tempo da variação do padrão de dimerização permite verificar que ocorrem oscilações no defeito estrutural localizado no centro da molécula até este se desvanecer, enquanto um novo defeito vai surgindo, como também se pode ver pelas oscilações do padrão de dimerização, até se estabelecer completamente na posição onde está localizada a carga (a Figura 5.42 ilustra a

amplitude e a posição dos dois defeitos nos primeiros passos da simulação).

Entre os regimes de baixa e alta mobilidade, encontra-se um regime de mobilidade de carga intermédio numa estreita gama de intensidades de campo eléctrico.

Nas Figuras 5.43 e 5.44 são mostradas as mobilidades estimadas para uma carga positiva e para uma carga negativa no PDA e no PPV, respectivamente. Dada a impossibilidade de observar o movimento da carga nos regimes de alta mobilidade, apenas se pode estimar para cada valor da intensidade do campo aplicado um valor mínimo da mobilidade considerando que o tempo de trânsito da carga entre a antiga e a nova localização demora um passo de dinâmica molecular (1.05 fs). Daí o facto de os pontos representados nos gráficos desenharem uma curva que varia com  $1/E$ . Nos regimes de baixa mobilidade, o cálculo da velocidade da carga foi feito para o caso em que esta vai animada de movimento uniforme.

A Tabela 5.5 resume os regimes de mobilidade de carga para os dois polímeros estudados. As intensidades mínimas do campo eléctrico nos regimes de baixa mobilidade correspondem aos valores limiares de intensidade do campo eléctrico referidos acima. A Figura 5.45 reproduz os dados da Tabela 5.5, o que permite comparar directamente o PPV com o PDA no que aos regimes de mobilidade de carga diz respeito. Na Tabela 5.6 são indicados, para ambos os polímeros, os valores máximos da mobilidade de uma carga (electrão ou lacuna) no regime de baixa mobilidade.



PPV, 16 monómeros  $E = 2.5 \times 10^8 \text{ V/m}$

$Q = -2$

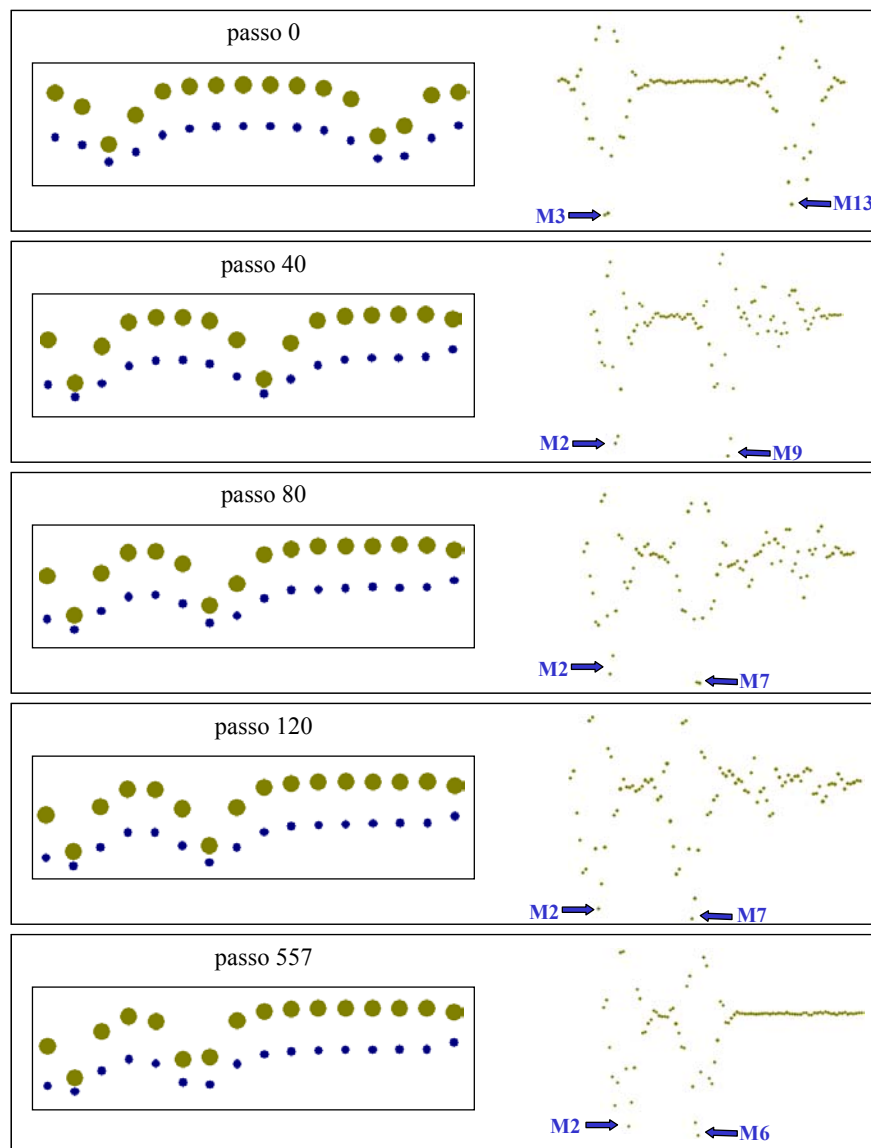


Figura 5.40: Dinâmica de um bipolarão numa molécula de PPV com 16 monómeros sob a acção de um campo eléctrico com a intensidade de  $2.5 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ : no lado direito pode ver-se variação do padrão de dimerização; no lado esquerdo são mostradas as cargas em cada monómero associadas aos átomos de carbono (círculos grandes) e aos átomos de hidrogénio (círculos pequenos).

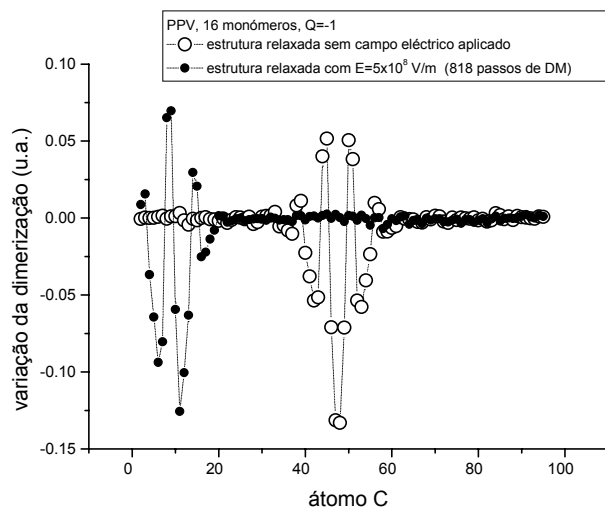


Figura 5.41: Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PPV com 16 monómeros devida à injeção de um electrão, na presença e na ausência de um campo eléctrico paralelo ao eixo longitudinal da molécula.

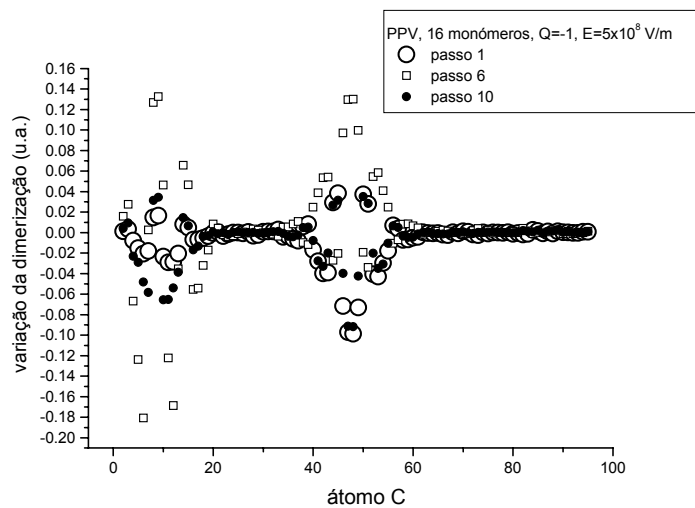


Figura 5.42: Evolução no tempo da variação do padrão de dimerização de uma molécula de PPV com 16 monómeros, devida à injeção de um electrão e à aplicação de um campo eléctrico, paralelo ao eixo longitudinal da molécula, com a intensidade de  $5 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ .

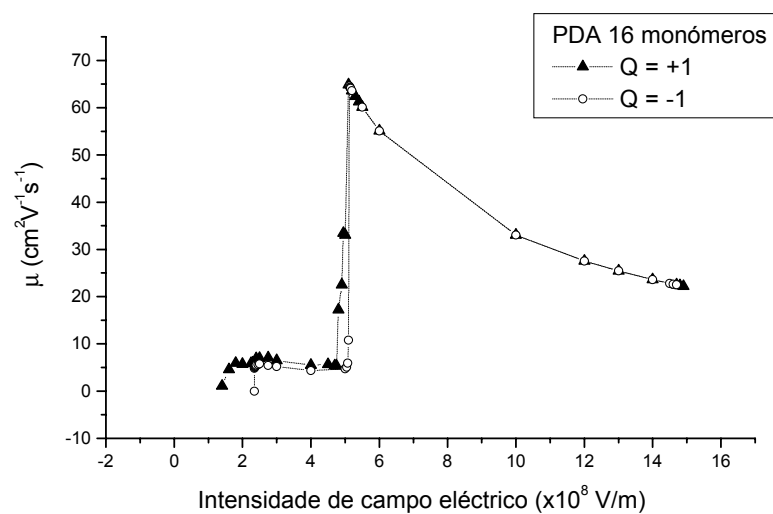


Figura 5.43: Estimativa da mobilidade de carga no PDA.

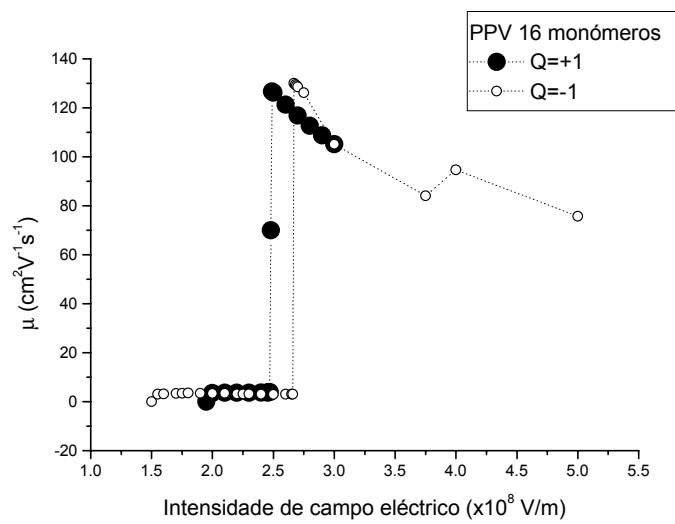


Figura 5.44: Estimativa da mobilidade de carga no PPV.

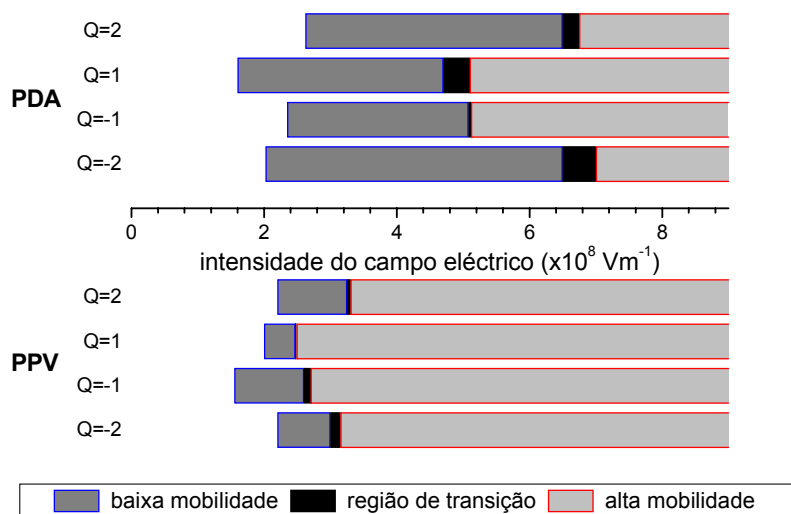


Figura 5.45: Regimes de mobilidade de carga.

Tabela 5.5 - Valores da intensidade do campo eléctrico correspondentes aos regimes de baixa e alta mobilidade de carga

Polímero		Intensidade do campo eléctrico ( $\times 10^8 Vm^{-1}$ )			
		Q=-2	Q=-1	Q=+1	Q=+2
PPV	bm	[2.20 – 3.00]	[1.55 – 2.60]	[2.00 – 2.47]	[2.20 – 3.25]
	am	> 3.15	> 2.70	> 2.49	> 3.30
PDA	bm	[2.02 – 6.50]	[2.35 – 5.08]	[1.60 – 4.70]	[2.62 – 6.50]
	am	> 7.00	> 5.12	> 5.10	> 6.75
bm - baixa mobilidade		am - alta mobilidade			

Tabela 5.6 - Valores máximos da mobilidade de carga no regime de baixa mobilidade ( $cm^2V^{-1}s^{-1}$ )

	PDA	PPV
Q=-1	5	3.5
Q=+1	7	4

#### 5.4.4 Comparação com resultados experimentais

A determinação experimental da mobilidade de portadores de carga nos materiais constituídos pelos polímeros estudados, nomeadamente PPV e seus derivados, revela resultados que variam entre  $10^{-7}$  e  $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  [83][84][85][86]. O mecanismo dominante, considerado na interpretação dos resultados, é o "*hopping*" entre cadeias de polímero. A morfologia e o processo de fabrico do material, a intensidade do campo eléctrico aplicado e as técnicas de medida usadas, para além de outros factores condicionantes, justificam tão alargada gama de resultados.

Mais ainda, medidas da mobilidade de carga em PPV e derivados indicam que a mobilidade das lacunas excede em uma ou mais ordens de grandeza a mobilidade dos electrões, sugerindo deste modo que se trata de materiais adequados ao transporte de lacunas, enquanto os electrões são retidos no que vulgarmente se designa por "*traps*" [85][86][87][88][89]. Todavia, a fraca dependência da mobilidade dos electrões com a temperatura contraria as previsões de modelos clássicos de "*traps*" [88]. Por outro lado, um derivado do PPV, o MEH-PPV, apresenta mobilidades de carga comparáveis para electrões e lacunas [90][91].

Naturalmente, os nossos resultados de mobilidade intramolecular de carga não são comparáveis com estes resultados experimentais. Além disso, as medidas de mobilidade de carga são feitas sob campos eléctricos com intensidades bem inferiores a  $10^8 \text{ Vm}^{-1}$ . Porém, recentemente, foram publicadas medidas de mobilidade em filmes de PPV sujeitos a campos eléctricos da ordem de  $10^8 \text{ Vm}^{-1}$  [89]. A técnica de

transmitância usada é inovadora ao ponto de permitir sondar regiões do material da ordem de 10 nm de diâmetro. A mobilidade das lacunas assim medida é da ordem de  $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . As elevadas velocidades de deriva atingidas (da ordem de 10 nm/ps) sob campos eléctricos alternados (com frequências entre 10 e 500 GHz), bem como o espaço percorrido (da ordem da dezena de nm), deixam os autores sem explicação quanto à origem de tão elevados valores de mobilidade, ainda que considerem que tenham sido observados os "hops" mais rápidos.

Quanto a nós, esta última consideração é passível de ser criticada. As elevadas mobilidades de carga observadas em regiões de reduzidas dimensões, quando são aplicadas altas frequências, podem corresponder a oscilações de carga em domínios cristalinos do polímero (*cf.* §6.2.1: Morfologia do PPV). Os "hops" observados podem ser os que ocorrem não só entre cadeias vizinhas em cada domínio, mas também dentro de cada molécula, dado que, para as intensidades de campo eléctrico experimentadas, poderá já ter sido activado o regime de alta mobilidade de cargas. Como veremos no capítulo seguinte, a intensidade do campo eléctrico local em cada molécula pode ser uma ou duas ordens de grandeza superior ao campo exterior aplicado à camada de material polimérico, devido à presença de cargas injectadas nessa camada.

Admitindo este mecanismo de elevada mobilidade ao longo das cadeias poliméricas, será de esperar que ocorra uma transição abrupta na dependência da mobilidade com o campo eléctrico. Os dados experimentais disponíveis não excluem essa hipótese [89], e já em 1990, Burroughes referira, para o PPV, um limiar de intensidade

de campo eléctrico, cerca de  $2 \times 10^8 \text{ Vm}^{-1}$ , acima do qual a injeção de carga, e logo a intensidade da corrente, conhecia um aumento muito substancial [17]. Este valor é aproximadamente igual ao limiar de intensidade de campo eléctrico por nós determinado para que haja mobilidade de carga intramolecular.

Para podermos ser mais conclusivos, faltam resultados experimentais de mobilidade de carga sob campos eléctricos com intensidades na gama de  $10^8$ - $10^9 \text{ V/m}$ , tanto no PPV como no PDA, bem como simulações de mobilidade de carga em derivados de PPV, no sentido de corroborar ou contrariar as hipóteses avançadas.

## 5.5 Energias

A energia total interna de uma molécula depende da sua estrutura (por exemplo, se está relaxada ou não) estreitamente relacionada com a densidade electrónica, e também da sua carga eléctrica total (molécula neutra ou ionizada). A relação entre as energias de ionização e as afinidades electrónicas de moléculas vizinhas é determinante nos processos de transferência de cargas entre elas, o que tem óbvias implicações no transporte de carga numa estrutura polimérica à escala microscópica bem como nos processos de recombinação de cargas.

Ainda que os valores obtidos para as energias de ionização e as afinidades electrónicas pela aproximação CNDO sejam, em regra, sobrestimados, os erros são sistemáticos, pelo que as tendências exibidas e as comparações relativas merecem ser consideradas. Posteriormente, poderemos proceder às necessárias correcções dos va-

lores obtidos para estas energias.

Na injeção de carga numa molécula, os casos mais óbvios de tratar são os da injeção de um electrão ou de uma lacuna. Depois, o interesse é naturalmente orientado para os casos de injeção de duas cargas de sinais opostos numa molécula, o que pode dar origem à criação de um excitão. Também foi feito o estudo da injeção de duas e de três cargas do mesmo sinal numa molécula, apesar de serem processos com baixas probabilidades de ocorrerem.

Para facilitar a leitura do texto e das figuras que se seguem, as tabelas contendo os valores das energias referidas são apresentadas em apêndice.

### 5.5.1 Injeção de carga e relaxação estrutural

Como se viu, a injeção de cargas numa molécula de polímero introduz modificações na sua estrutura relaxada. A comparação entre as energias internas da molécula neutra relaxada, da molécula ionizada mas ainda com a estrutura da molécula neutra e da molécula ionizada relaxada permitirá obter as energias associadas à injeção de carga, à relaxação estrutural e à formação dos defeitos estruturais induzidos pelas cargas injectadas.

Assim, para uma cadeia com um determinado comprimento, tem-se um valor  $E_0$  para a energia da molécula neutra e relaxada. Ao injectar uma carga nesta estrutura molecular, a energia interna do sistema aumenta, passando a ter o valor de  $E_Q$ . A diferença entre estas duas energias é a energia de injeção, que é semelhante a uma



energia de "excitação". Deixando a molécula ionizada relaxar, a sua energia interna diminui para o valor de  $E_{Qrelax}$  e a diferença  $E_{Qrelax} - E_0$  corresponde à energia do polarão criado. A diferença entre as energias  $E_Q$  e  $E_{Qrelax}$  corresponde à energia de relaxação estrutural.

A situação descrita é ilustrada na Figura 5.46 em que se representam os níveis de energia da molécula neutra relaxada, da molécula ionizada não relaxada e da molécula ionizada relaxada, assim como são indicados os processos de injeção de carga e de relaxação. Define-se também a energia do polarão.

Por sua vez, a energia do defeito estrutural, induzido pela carga injectada, é calculada pela diferença entre a energia da molécula neutra relaxada e a energia da molécula neutra mas com a estrutura correspondente à da molécula ionizada relaxada.

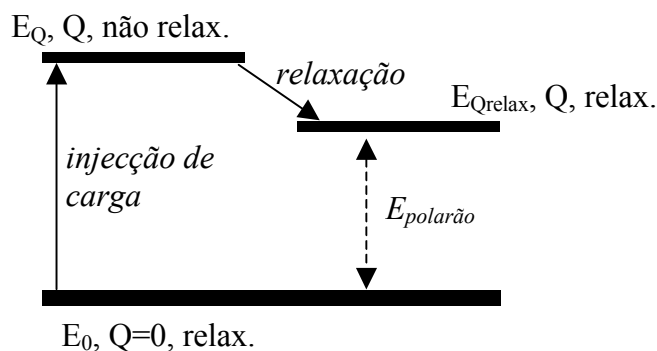


Figura 5.46: Energias envolvidas no processo de injeção de carga numa molécula polimérica conjugada.

Nas Tabelas A.1 a A.4 são mostrados os valores calculados para as energias de injeção, de relaxação, dos polarões e dos defeitos estruturais induzidos pela injeção de cargas no PDA. As energias tabeladas referem-se a cadeias moleculares com o

número de unidades variando entre 1 e 16 e à injeção de um número de cargas positivas (lacunas) e negativas (electrões) entre 1 e 3.

Nas Tabelas A.5 a A.8. são apresentados os resultados equivalentes para o PPV. A injeção de três lacunas não é neste caso considerada.

Os valores positivos das energias de injeção significam um acréscimo de energia do sistema molecular, ao passo que as energias de relaxação apresentam valores negativos, ou seja, correspondem a energia libertada pela molécula no decurso do processo de relaxação estrutural. Os valores positivos das energias dos polarões, Tabelas A.3 e A.7, indicam uma variação de energia positiva entre as estruturas relaxadas neutras e as estruturas relaxadas ionizadas.

Porém, há dois tipos de ocorrência que diferem da que foi descrita. A primeira (Figura 5.47), é aquela em que é libertada mais energia na relaxação estrutural do que a que foi necessária para a injeção de carga. Neste caso, a energia dos polarões é negativa.

A outra situação (Figura 5.48), que acontece na injeção de um electrão na maioria das cadeias poliméricas, é aquela em que o processo de injeção de carga é acompanhado de uma diminuição da energia da molécula ionizada relativamente à molécula neutra. Também aqui a energia do polarão é negativa.

Das tabelas referidas (A.1 a A.8), foram extraídos alguns gráficos para uma leitura mais clara dos resultados obtidos.

As Figuras 5.49 e 5.53 mostram as energias de injeção de uma, duas e três

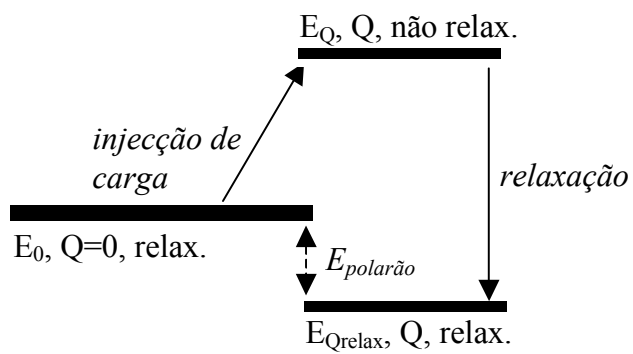


Figura 5.47: Processo de excitação por injeção de uma carga em que a energia de injeção é menor que a energia de relaxação.

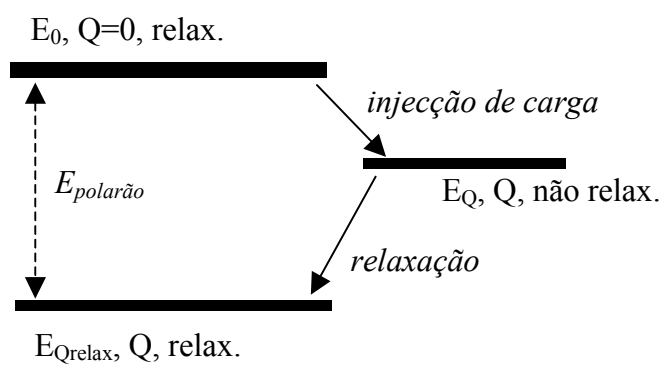


Figura 5.48: Processo em que a injeção de uma carga diminui a energia do sistema.

cargas do mesmo sinal em moléculas de PDA e de PPV, respectivamente. Nota-se que para ambos os polímeros, de uma forma geral, a energia necessária para a injeção de electrões é sempre menor que a necessária para a injeção de lacunas. Mesmo a injeção de três electrões tem associada uma energia menor que a injeção de uma lacuna para moléculas com  $n > 5$  no PDA e  $n > 3$  no PPV. De uma forma geral, as energias de injeção tendem para valores constantes à medida que aumenta o número de monómeros das moléculas.

Quanto à energia de relaxação estrutural, não são distinguíveis os processos de injeção de cargas negativas dos de cargas positivas, conforme atestam as Figuras 5.50 e 5.54. De realçar ainda que a energia de relaxação é praticamente independente do comprimento da molécula, tendo o valor de  $\sim 0.4$  eV por cada carga injectada no PDA e  $\sim 0.3$  eV no caso do PPV. Exceptuam-se os casos em que  $Q=\pm 3$  e  $n < 8$  no PDA e  $Q=-3$  e  $n < 6$  no PPV.

Dividindo os valores de cada coluna das Tabelas A.3 e A.7 (tabelas com as energias dos polarões) pelo número de cargas respectivo, obtém-se a energia por polarão que tende assintoticamente com  $n$  para um valor que depende apenas do sinal das cargas e não do seu número (Figuras 5.51 e 5.55). A energia associada aos polarões comporta duas contribuições. Uma diz respeito à energia de formação dos defeitos estruturais (Figuras 5.52 e 5.56) e a segunda representa a energia associada às cargas injectadas.

Nos gráficos anteriores estão omissos os casos em que há a injeção de duas car-

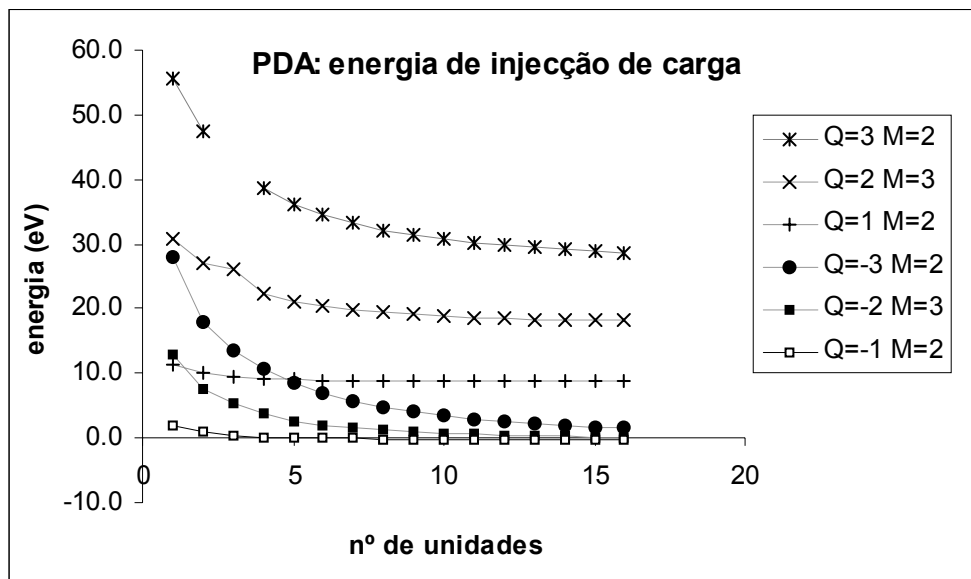


Figura 5.49: Energia de injeção de várias cargas do mesmo sinal em moléculas de PDA com diferentes comprimentos.

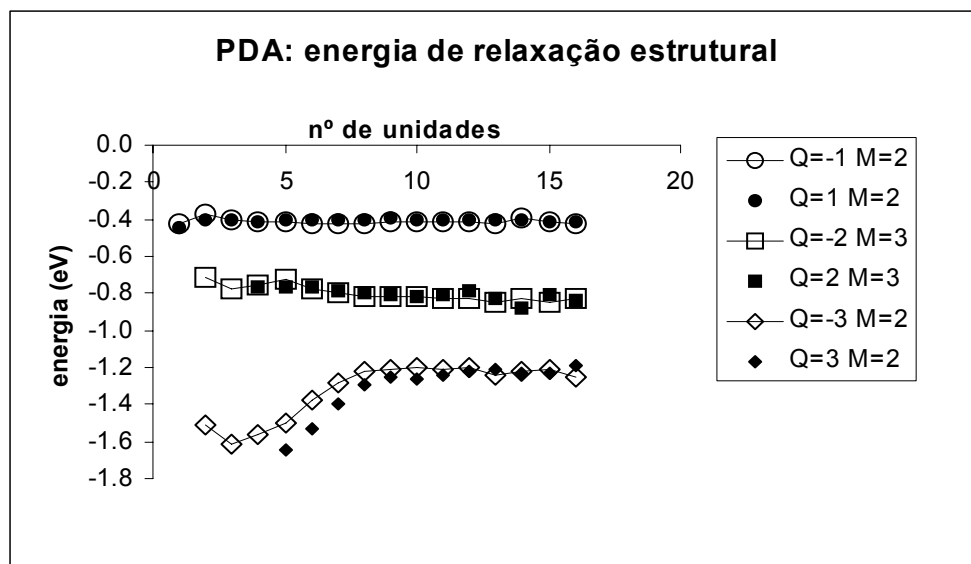


Figura 5.50: Energia de relaxação estrutural induzida pela injeção de várias cargas do mesmo sinal em moléculas de PDA com diferentes comprimentos.

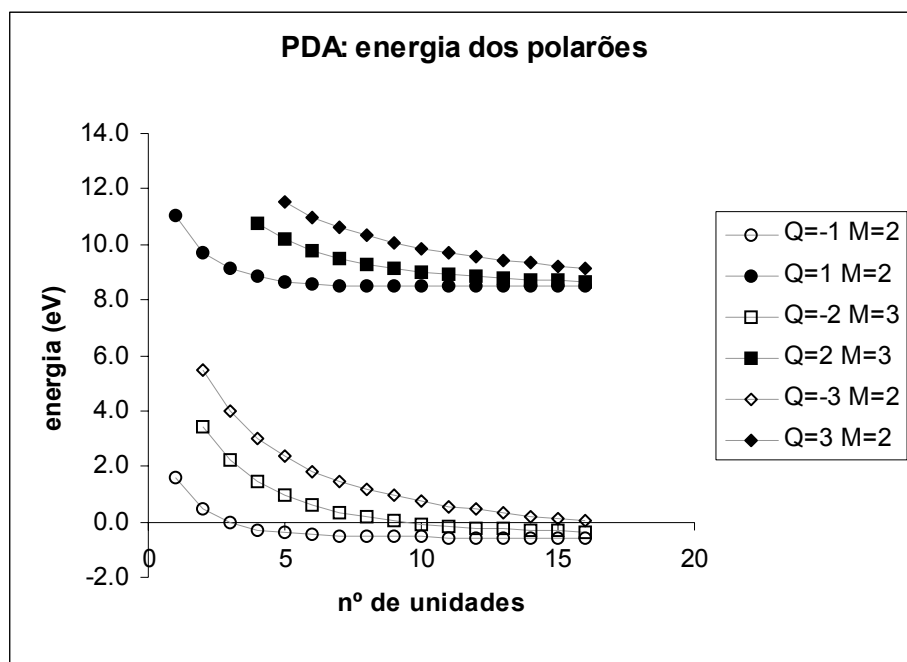


Figura 5.51: Energia de cada polarão formado em moléculas de PDA com diferentes comprimentos, resultante da injeção de várias cargas do mesmo sinal.

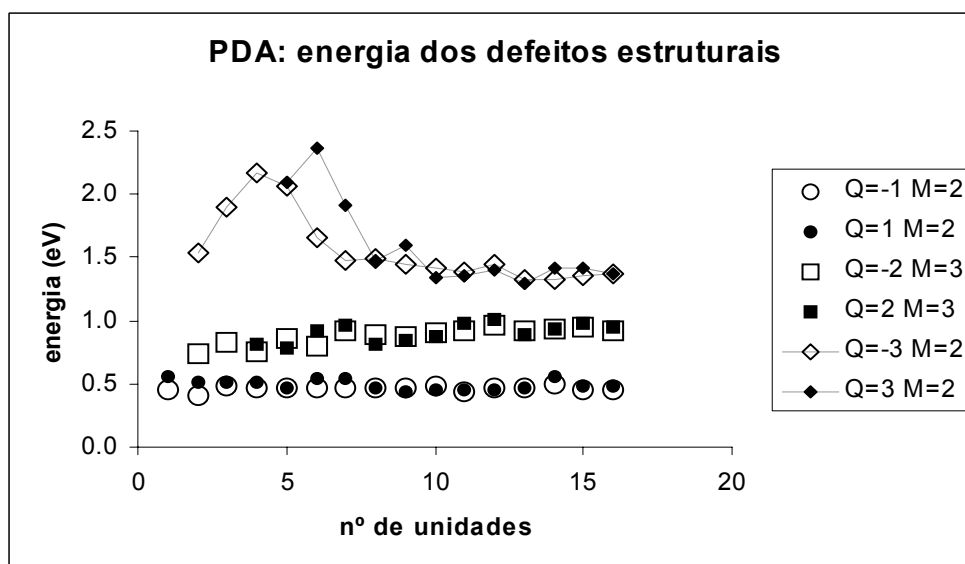


Figura 5.52: Energia de cada defeito estrutural induzido em moléculas de PDA com diferentes comprimentos, resultante da injeção de várias cargas do mesmo sinal.

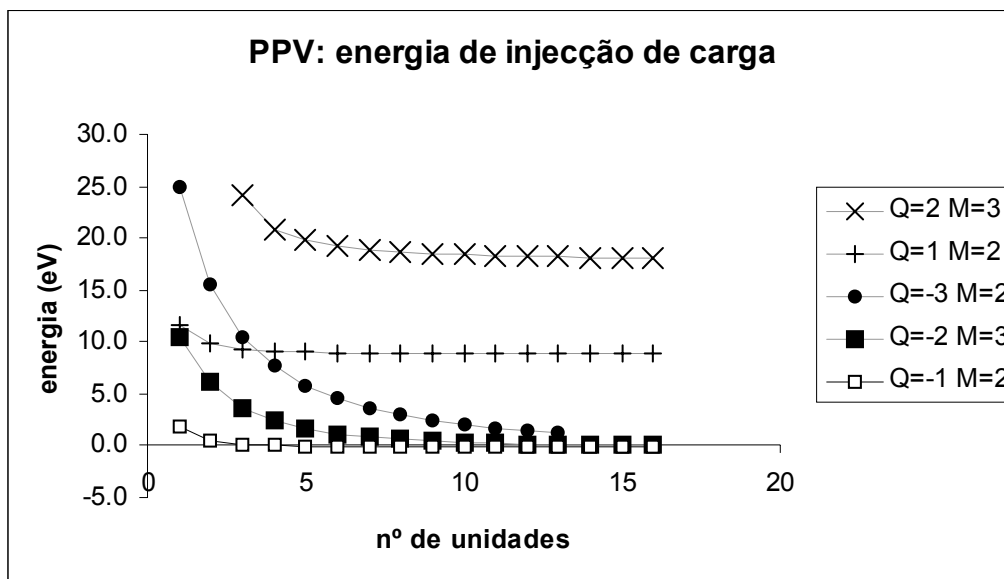


Figura 5.53: Energia de injeção de várias cargas do mesmo sinal em moléculas de PPV com diferentes comprimentos.

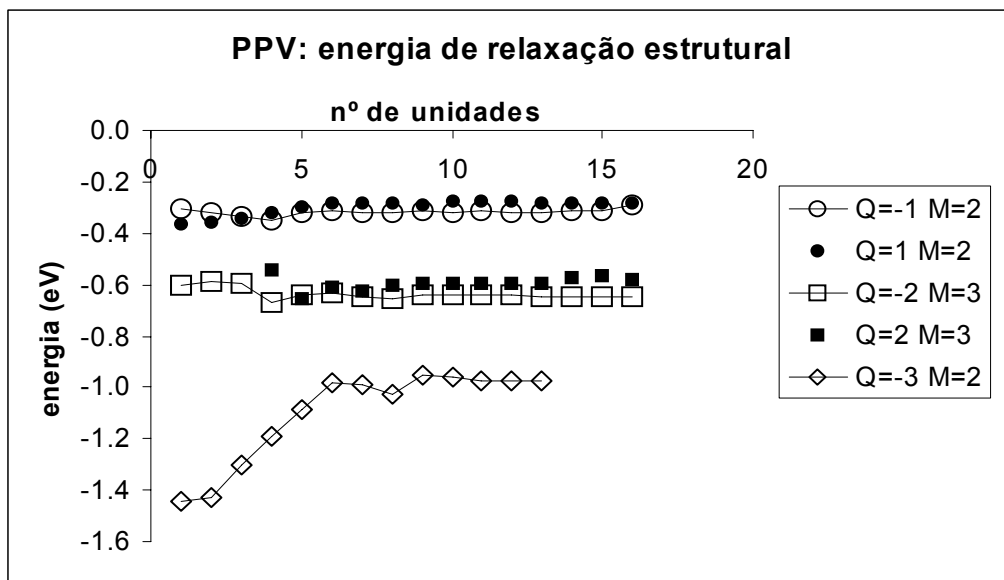


Figura 5.54: Energia de relaxação estrutural induzida pela injeção de várias cargas do mesmo sinal em moléculas de PPV com diferentes comprimentos.

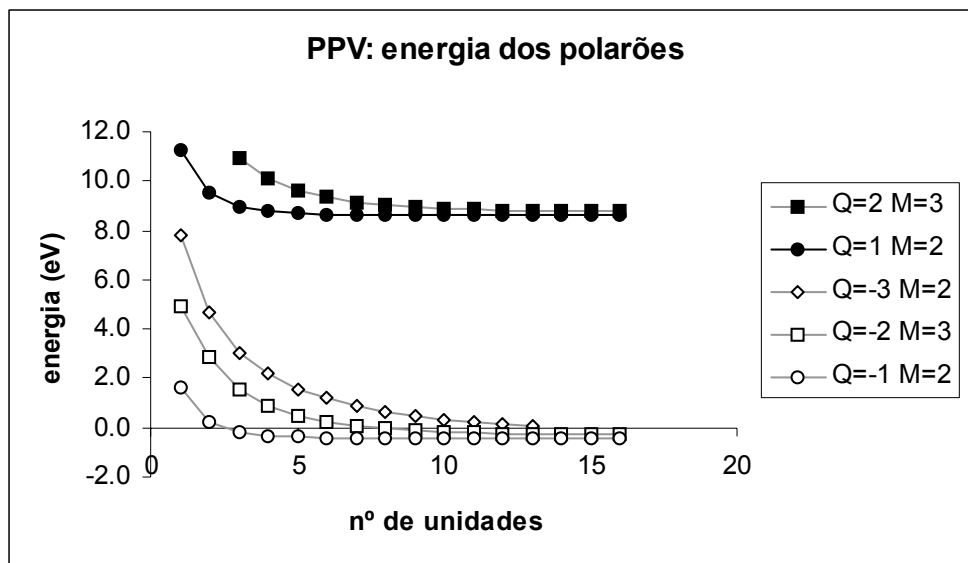


Figura 5.55: Energia de cada polarão formado em moléculas de PPV com diferentes comprimentos, resultante da injeção de várias cargas do mesmo sinal.

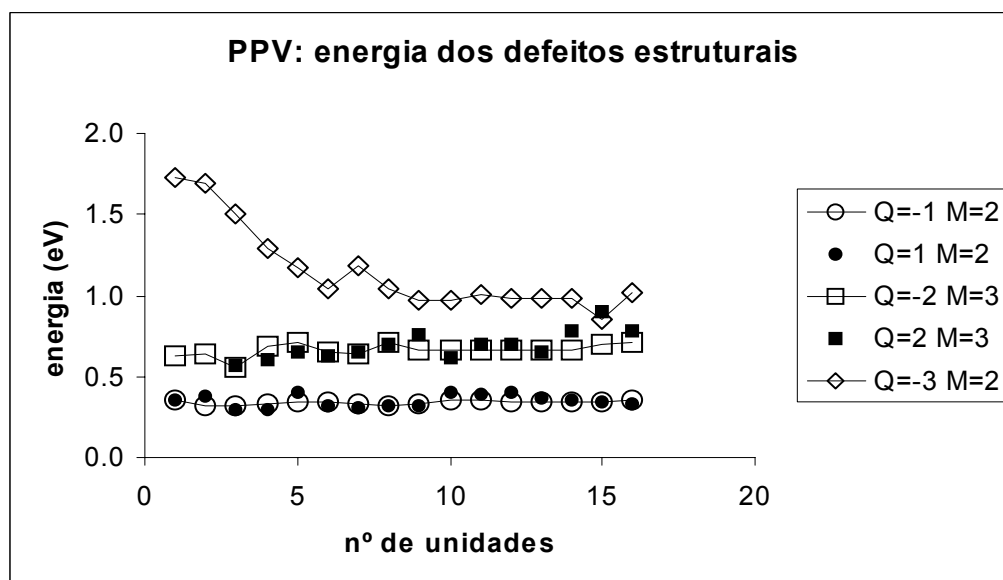


Figura 5.56: Energia de cada defeito estrutural induzido em moléculas de PPV com diferentes comprimentos, resultante da injeção de várias cargas do mesmo sinal.



gas formando estados singletos ( $Q=\pm 2$ ,  $M=1$ ). A sua ausência visa apenas manter a clareza da leitura dos gráficos. Uma breve consulta às Tabelas A.1 a A.8 permite verificar que tanto as energias de injeção como as dos polarões são muito próximas das exibidas pelos seus homólogos tripletos (graficamente, podemos dizer que quase se sobrepõem), enquanto que as energias de relaxação e as dos defeitos estruturais superam quase sempre as energias correspondentes aos casos da injeção de três cargas.

As ausências de resultados patentes em algumas colunas das Tabelas A.1 a A.8 ficam a dever-se à não convergência do ciclo auto-consistente que, conseqüentemente, não conduz à relaxação estrutural das moléculas ionizadas. Quando a energia diverge, o programa de simulação dispõe de recursos que podem auxiliar na busca de uma estrutura relaxada para um dado sistema, desde a imposição de restrições ao movimentos de alguns átomos em uma ou mais direções, até ao método de convergência pela mistura de matrizes (§4.3). Por vezes, estas ajudas não são suficientes para evitar a divergência, ou se são, resultam algumas vezes em soluções anómalas, o que pode indicar que o sistema que se pretende simular é fisicamente impossível.

Os dados das Tabelas A.1 a A.8 sobre fundo cinzento estão assim distinguidos dos demais por representarem situações específicas. Assim, nas Tabelas A.1 e A.5, os dados das colunas  $Q=1$  assinalados são os que se referem a energias negativas de injeção. Ainda na Tabela A.1, os outros dados assinalados reportam-se a energias de injeção de estruturas que não relaxam.

Nas Tabelas A.3 e A.7 são destacados os casos em que as energias dos polarões

são negativas, ou seja, são os que correspondem às situações ilustradas nas Figuras 5.47 e 5.48. Finalmente, nas Tabelas A.4 e A.8 os destaques vão para os casos em que as energias associadas aos defeitos estruturais excedem as energias dos polarões. Nestas condições, a energia associada às cargas injectadas é negativa.

### 5.5.2 Energia de ionização e afinidade electrónica

A injeção de uma carga numa molécula é um processo de ionização a que se associa a energia de ionização  $I$  no caso de ser injectada uma lacuna, ao passo que à injeção de um electrão está associada a afinidade electrónica  $A$ . Os valores de  $I$  e  $A$  são dados nas colunas  $Q=+1$  e  $Q=-1$  das Tabelas A.1 (PDA) e A.5 (PPV), respectivamente.

### 5.5.3 Injecção sucessiva de cargas numa cadeia

Por analogia com as energias  $I$  e  $A$ , definidas anteriormente, numa molécula em que já foi injectada uma carga e que entretanto relaxou, a injeção de uma segunda carga pode ser associada à energia  $I'$ , se corresponder à injeção de uma lacuna, ou à energia  $A'$ , caso se trate da injeção de um electrão. Se a segunda carga injectada for do mesmo sinal da primeira, tem-se uma molécula duplamente carregada, podendo constituir um estado singleto ou um estado tripleto. Já no caso de a segunda carga ser de sinal contrário à primeira, a molécula fica neutra, podendo formar ou não um excitão. Tanto  $I'$  como  $A'$  são definidas em relação à energia da molécula carregada

relaxada na qual se injecta a segunda carga.

As Tabelas A.9 e A.10 contêm os valores de  $I'$  e  $A'$  para moléculas de PDA e PPV com uma carga positiva ou negativa. As transições para um estado de carga nula são aquelas em que não há a criação de um excitão. De notar que para as cadeias com menor número de unidades ( $n \leq 3$  no PPV e  $n \leq 5, 6$  no PDA), as energias de injeção da segunda carga para formar estados duplamente carregados são menores na formação de estados singletos.

## 5.6 Processos de excitação

Genericamente, e no contexto geral deste trabalho, considera-se como processo de excitação um processo pelo qual uma molécula vê alterada a sua energia a partir do seu estado fundamental, a que corresponde uma estrutura molecular dita relaxada. Assim, a injeção de uma carga é um processo de excitação, não só porque geralmente está associada uma energia mais elevada ao sistema molécula-carga, mas principalmente por ser uma via para a formação de um excitão.

A Figura 5.57 ilustra os vários processos pelos quais uma molécula pode vir a conter um excitão: por absorção de um fóton, promovendo um electrão para um estado de energia mais elevado, não alterando o seu spin (excitão singleto); ou por injeção de duas cargas de sinais contrários, com o mesmo spin (excitão tripleto) ou de spins opostos (excitão singleto)<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup>Por simplicidade, só é feita a ilustração de processos que começam com a injeção de um electrão.

Não sendo muito provável que a injeção de duas cargas (qualquer que seja a relação entre os seus sinais) ocorra simultaneamente (independentemente do significado de simultaneidade), várias vias são possíveis para se obter uma molécula com duas cargas injectadas.

O primeiro passo ocorre naturalmente com a injeção de uma primeira carga (seja um electrão como na Figura 5.57). A estrutura molecular relaxada e sem carga, que designaremos por  $A_0$ , tem energia  $E_0$ . Imediatamente após a injeção, o sistema mantém a estrutura  $A_0$  mas a energia é  $E'_{-1}$ . Se, num tempo relativamente longo, não for injectada outra carga, o sistema relaxa adquirindo a estrutura típica cujo padrão de dimerização foi já descrito e que designaremos por  $A_{-1}$ , a que corresponde a energia  $E_{-1}$ . Os valores de  $E'_{-1}$ , para as várias moléculas com diferentes números de monómeros, são apresentados nas Tabelas A.1 e A.5 (energias de injeção), enquanto os valores de  $E_{-1}$  estão nas Tabelas A.3 e A.7 (energias dos polarões).

Entretanto, o sistema pode adquirir um outro electrão, vindo a seu tempo a relaxar como um bipolarão de carga negativa.

Contudo, o caso mais interessante é o oposto, isto é, após a injeção de um electrão numa molécula, é injectada uma lacuna. Então, poderá formar-se um excitação. Este pode ser singlete ou tripleto, pode relaxar ou decair em qualquer instante, ou ainda pode ser destruído se, por exemplo, uma das cargas em excesso for ejectada.

O excitação pode também ser destruído, ou nem sequer chegar a formar-se, se o campo

---

Qualitativamente, se a primeira carga injectada for uma lacuna a descrição é idêntica.

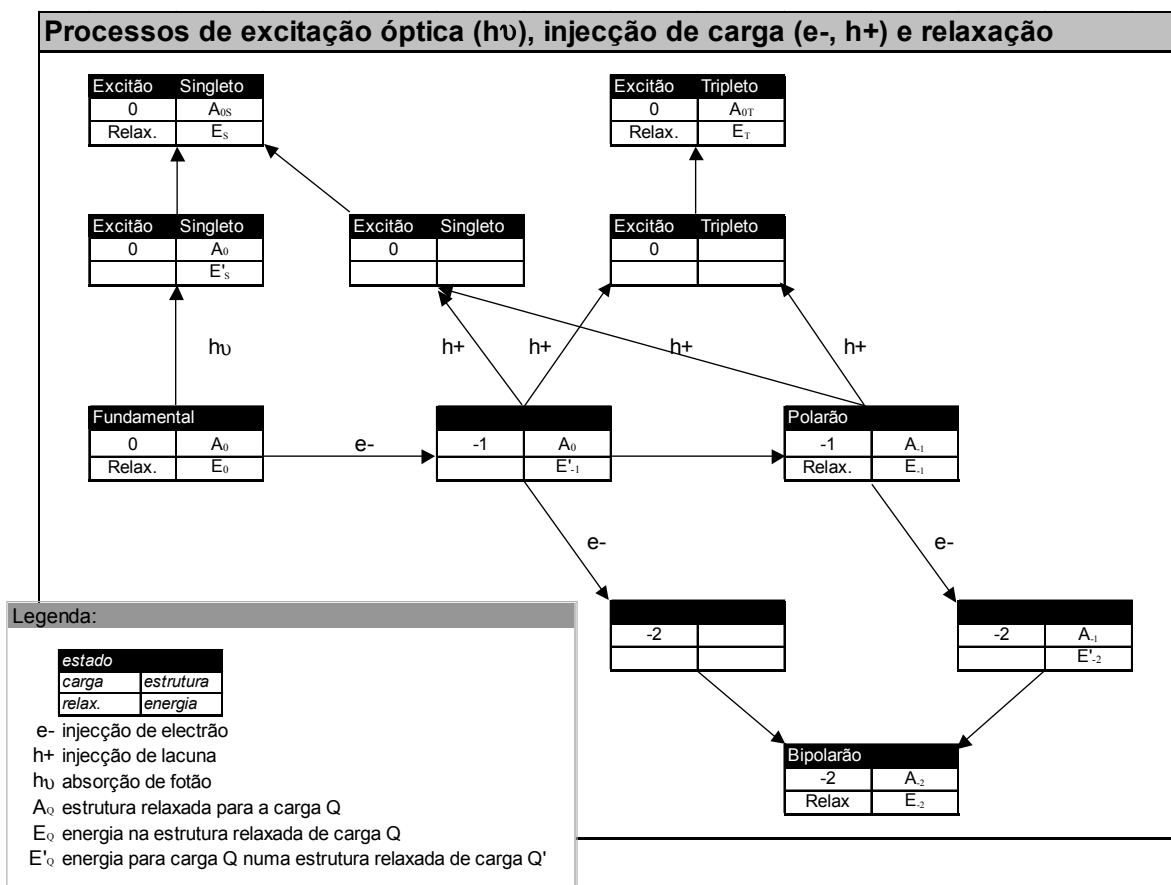


Figura 5.57: Processos de excitação óptica, de injeção sucessiva de cargas e de relaxação estrutural numa molécula polimérica conjugada.

eléctrico local for suficientemente intenso para separar as cargas, indo cada uma delas localizar-se num dos extremos da cadeia, formando assim um par de polarões de sinais opostos. Os resultados das nossas simulações indicam que esta situação pode ocorrer para campos cuja intensidade é da ordem de  $10^9 \text{ Vm}^{-1}$ . Como se verá mais adiante, estima-se que intensidades de campo eléctrico desta ordem de grandeza possam ocorrer com alguma frequência em microestruturas poliméricas sujeitas a uma diferença de potencial como resultado da sobreposição do campo eléctrico exterior aplicado e dos campos eléctricos gerados pelas cargas injectadas em algumas das suas moléculas.

## 5.7 Conclusões

A injeção de uma carga eléctrica numa cadeia de qualquer um dos polímeros estudados, traduz-se na criação de um polarão que se distribui ao longo de várias unidades da cadeia. Para cadeias longas, o número de polarões criados é igual ao número de cargas injectadas e distribuem-se simetricamente em torno do centro da cadeia (se as cargas injectadas forem todas do mesmo sinal).

Os resultados obtidos para a mobilidade eléctrica intramolecular, não mostram significativas diferenças perante o sinal das cargas, ao contrário do que indicam resultados experimentais. As energias associadas à injeção de cargas podem, de alguma forma, justificar o comportamento assimétrico da mobilidade com o sinal da carga. A leitura das Tabelas A.9 e A.10 mostra uma flagrante diferença entre moléculas com

uma carga em excesso: se se tratar de uma lacuna, a captura de um electrão fará diminuir a energia final da molécula; se for um electrão, é necessário fornecer energia ao sistema para se libertar desse electrão. Assim, num material em que a eficiência de injeção de lacunas seja comparável à da injeção de electrões, do ponto de vista energético, as primeiras tenderão a ser ejectadas pelas moléculas enquanto os últimos contribuem para a minimização da energia do sistema.

Conjugando os valores da Tabela A.10 com os da Tabela A.5, verifica-se que, para  $n \geq 6$ , a transferência de uma lacuna entre uma cadeia de PPV carregada positivamente e outra neutra corresponde, em média, a uma variação total de energia de cerca de 0.632 eV. O mesmo processo, mas agora com um electrão, resulta numa variação final de energia que, em média, é cerca de 0.656 eV. Parece assim mais favorável, do ponto de vista energético, a transferência de lacunas entre cadeias de PPV do que a transferência de electrões.

Já para o PDA, a conjugação das Tabelas A.9 e A.1, e considerando  $n \geq 6$ , não revela diferenças significativas entre a transferência de um electrão e de uma lacuna entre cadeias. Contudo, a variação total de energia (cerca de 0.89 eV) é bastante superior à que se verifica no PPV.

Ainda que os resultados referentes às energias sejam frágeis, devido às aproximações envolvidas e por se ter desprezado o efeito dos dopantes, o carácter sistemático dos erros introduzidos por essas aproximações pode de alguma forma justificar a pertinência das nossas conjecturas. De facto, as variações de energia mencionadas podem

ser enquadradas por resultados de medidas directas de energias de activação para a condução eléctrica no PPV que indicam um valor de 0.6 eV [92], ou por extrapolações de medidas de energia de activação térmica em função do campo eléctrico que apontam para um valor de 0.75 eV em campo nulo [83].

A ocorrência de dois regimes de mobilidade de carga intramolecular sugere que estes polímeros, pelo menos a nível molecular, têm um comportamento metálico nos regimes de alta mobilidade, em que a distância percorrida pelos portadores de carga é da ordem do comprimento de conjugação; assemelham-se a semicondutores no regime de baixa mobilidade; e são isoladores para campos de intensidade inferior ao limiar.

Em jeito de balanço final, os dados apresentados parecem indicar que o PPV leva alguma vantagem sobre o PDA no que ao transporte de carga diz respeito, seja porque as variações de energia envolvidas na transferência de cargas entre cadeias são de menor amplitude, seja porque, em geral, os limiares de campo eléctrico para a mobilidade intramolecular são menores para o PPV. Acresce ainda o facto de o regime de baixa mobilidade ser muito mais estreito no PPV, ou seja, neste polímero, o carácter metálico revela-se para campos de intensidade inferior, cerca de metade, relativamente ao PDA (ver Figura 5.45). Porém, há factores extrínsecos que serão determinantes no desempenho de dispositivos baseados num ou noutro dos polímeros, como por exemplo a eficiência de injeção de cargas, que depende da qualidade da junção metal/polímero; ou ainda, o tipo de microestrutura do filme de polímero; etc.



## Capítulo 6

# Transporte de carga bipolar à escala mesoscópica

### 6.1 Introdução

O crescente interesse em dispositivos optoelectrónicos baseados em polímeros conjugados tem estimulado o desenvolvimento de modelos computacionais cuja complexidade e dimensão aumentam à medida que as inovações tecnológicas no domínio dos computadores são colocadas no mercado a preços cada vez mais acessíveis. A título de exemplo, uma estação de trabalho que há cerca de quatro anos custava perto de €30000 encontra hoje como concorrente um computador pessoal com aproximadamente o mesmo desempenho por um preço da ordem de €1000. Claro que as actuais estações de trabalho são muito mais evoluídas, mas os preços nem por isso.

Os mecanismos de injeção e transporte de cargas em filmes finos de polímeros conjugados escapam às descrições convencionais de um material semiconductor, considerado homogêneo, contínuo e isotrópico. A distribuição de comprimentos de cadeias poliméricas no filme, a dependência das propriedades do polímero com o comprimento dessas cadeias e o forte acoplamento carga-fonão existente nas moléculas poliméricas são aspectos nem sempre incorporados por modelos baseados em equações de continuidade e correntes de deriva e/ou difusão, associadas à equação de Poisson, quer se considere o espaço contínuo [93][94], ou discreto [95].

É, pois, com naturalidade que uma outra via de pesquisa de modelos seja dirigida para uma escala intermédia entre a macroscópica e a molecular, contendo o mais possível parâmetros micro e macroscópicos. A esta escala, dita mesoscópica [96], é possível construir redes poliméricas com morfologia e textura próximas do que se supõe que seja uma microestrutura real, podendo assim avaliar-se o efeito das microestruturas construídas e das propriedades moleculares do material no desempenho de tais dispositivos.

De uma forma geral, estes modelos assentam na construção de uma rede de pontos, sendo usado o método de Monte Carlo para regular o transporte de carga entre os pontos da rede. Esses pontos podem ter associada uma energia obtida aleatoriamente a partir de uma densidade de estados de energia inicial [97][98], ou podem representar cadeias poliméricas, sendo-lhes atribuída uma direcção e um comprimento [99][100][101][102].

A ref. [103] é uma extensa e detalhada compilação dos modelos recentemente desenvolvidos com abundantes referências bibliográficas.

No modelo que apresentamos, o estabelecimento das regras de transferência de cargas entre cadeias poliméricas, ou seja, o cálculo das probabilidades de transição intermoleculares, inclui a dependência da direcção e da intensidade do campo eléctrico em cada molécula, da distância entre as moléculas e ainda da energia de ionização e da afinidade electrónica de cada molécula. Propositadamente, os processos de transferência de cargas entre eléctrodos e moléculas, bem como o mecanismo de recombinação de cargas no interior da rede polimérica, estão reduzidos à máxima simplicidade. Pretendemos deste modo focar a nossa atenção nos factores que influenciam os processos de transporte de carga no interior do material polimérico e nas condições que afectam a ocorrência de recombinações de cargas.

A construção do modelo tem duas fases distintas. Em primeiro lugar, é construída uma microestrutura de acordo com parâmetros geométricos definidos, estabelecendo a textura da amostra. Na fase seguinte, as moléculas da microestrutura são caracterizadas em função do seu comprimento e da sua vizinhança. Embora as microestruturas criadas possam ser atribuídas a qualquer tipo de polímero, a caracterização molecular feita neste trabalho refere-se unicamente ao PPV.

A construção das microestruturas do nosso modelo mesoscópico, as suas regras de funcionamento quanto à injeção, transporte e recombinação das cargas, bem como a apresentação dos resultados obtidos e a discussão crítica dos mesmos, serão o assunto

das próximas páginas. Terminaremos este capítulo com algumas sugestões de futuros melhoramentos do modelo.

## 6.2 O modelo

### 6.2.1 Distâncias intermoleculares

No sentido de apurar até que distância se pode considerar que duas moléculas vizinhas não interagem, foram produzidas simulações, ainda recorrendo ao programa de computador CHEMOS, em que se aproximaram duas moléculas de PPV com 4 monómeros e orientações relativas diversas. Define-se o parâmetro de separação como a distância mínima entre os eixos longitudinais das moléculas para a qual as configurações electrónicas dessas moléculas são idênticas às das moléculas isoladas, mantendo ambas as moléculas as conformações geométricas de moléculas isoladas.

A Figura 6.1 ilustra diversas configurações possíveis com o respectivo parâmetro de separação obtido. Quaisquer outras configurações podem ter o seu parâmetro de separação calculado a partir das situações simuladas explicitamente, excepto se os eixos longitudinais das moléculas vizinhas se intersectarem. Esses casos podem ser tratados de modo diverso, assumindo, por exemplo, a ocorrência de uma ligação intermolecular entre cadeias vizinhas.

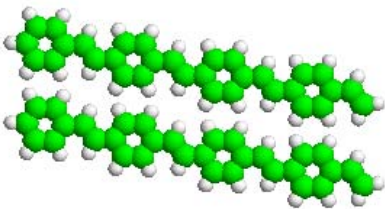
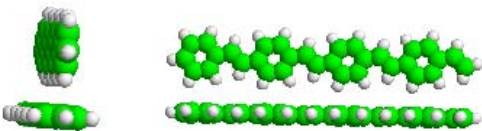
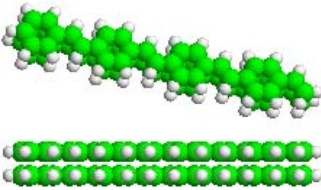
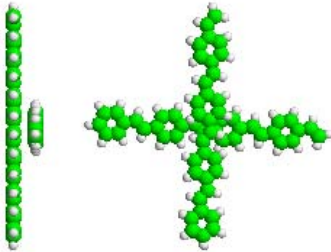
Configuração	Parâmetro de separação (Å)
	6.00
	4.91
	2.62
	2.65

Figura 6.1: Parâmetros de separação entre duas moléculas de PPV com 4 monómeros cada.

## Morfologia do PPV

O PPV na forma cristalina é constituído por cristais monoclinicos cujos parâmetros de rede são apresentados na Tabela 6.1. De acordo com as nossas simulações, uma cadeia com 16 unidades terá um comprimento médio por unidade de 6.625 Å, o que corresponde ao parâmetro da célula unitária  $c$ , diferindo menos de 1.3% dos valores experimentais [77][104].

A densidade determinada experimentalmente para o PPV é de 1.283  $g/cm^3$  [77] e observações de filmes finos de PPV mostram que estes contêm regiões cristalinas com diâmetros de 50 a 100 Å imersas em material amorfo [105].

Tabela 6.1 - Parâmetros da célula unitária do PPV cristalino (Å)

<i>ref.</i>	[77]	[104]
$a$	7.9	8.07
$b$	6.05	6.05
$c$	6.58	6.54

A comparação dos resultados experimentais, quanto à densidade e aos parâmetros da rede cristalina, com os cálculos dos parâmetros de separação, sugere que nos cristais de PPV as moléculas vizinhas não interagem entre si, pelo que as propriedades moleculares das cadeias poliméricas isoladas descritas no capítulo precedente serão incluídas no modelo mesoscópico, pois descrevem adequadamente as propriedades moleculares das cadeias que constituem as redes poliméricas.

### 6.2.2 Construção de redes poliméricas

Na criação de uma microestrutura de cadeias de PPV, foram definidos à partida alguns parâmetros como a dimensão da rede polimérica (a área de contacto com os eléctrodos é de  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  encontrando-se estes distanciados de 100 nm), o número de cadeias ligadas a cada um dos eléctrodos (20) e a densidade de cadeias ( $0.4 \text{ nm}^{-3}$ ). As cadeias a gerar são lineares e os seus comprimentos, medidos em termos do número de unidades da cadeia, obedecem a uma distribuição gaussiana em torno de um número previamente definido (tipicamente, é de 5 unidades), variando entre 2 e 14.

O número de redes poliméricas construídas e ensaiadas foi de dez para cada tipo de microestrutura definido adiante. Tal quantidade de redes construídas permitirá, por um lado, produzir um número estatisticamente significativo de simulações, e por outro, os resultados serão, espera-se, razoavelmente independentes dos detalhes da microestrutura de cada rede em particular.

#### Microestruturas do Tipo I

O primeiro tipo de microestruturas produzidas, que designaremos por Tipo I, consiste numa distribuição espacial de cadeias lineares com orientações aleatórias, procedendo-se ao crescimento de cada cadeia do seguinte modo: é colocada a primeira unidade de uma cadeia que vai crescer numa direcção escolhida aleatoriamente até atingir um número de unidades previamente definido; se, durante o crescimento de uma cadeia, a unidade seguinte a colocar ocupar uma posição já atribuída a outra

cadeia, ou se distar de uma cadeia vizinha menos do que 0.65 nm, o crescimento da primeira cadeia é interrompido. Consequentemente, e de acordo com os parâmetros de separação definidos atrás, neste modelo não se consideram ligações entre cadeias nem a alteração das propriedades electrónicas das cadeias devido à sua interacção com cadeias vizinhas. As primeiras cadeias colocadas na rede a construir são as que se ligam aos eléctrodos (são aquelas em que a coordenada  $z$  da primeira unidade colocada tem o valor zero ou 100 nm), seguindo-se as restantes começando pelas mais compridas.

A interrupção do crescimento de cadeias que se encontrem com outras pode distorcer mais ou menos extensamente a distribuição estatística de comprimentos das cadeias definida inicialmente, mas mais grave é o problema que surge quando as interrupções são sucessivas e o programa não encontra um espaço que permita o prosseguimento da tarefa (a busca é aleatória), podendo entrar num ciclo interminável sem conseguir produzir a rede pretendida. Para ultrapassar essa situação, a densidade escolhida é bastante baixa, mas garante a obtenção de um conjunto de microestruturas de ensaio com uma distribuição de comprimentos praticamente gaussiana.

A Figura 6.2 ilustra algumas das 16000 cadeias de uma das redes poliméricas construídas. As dez redes produzidas apresentam a distribuição de comprimentos mostrada na Figura 6.3, sendo a distribuição das cadeias essencialmente uniforme em todo o volume, da mesma forma que as suas orientações se distribuem sem qualquer preferência. A densidade média destas redes poliméricas é cerca de 0.36 g/cm<sup>3</sup>.



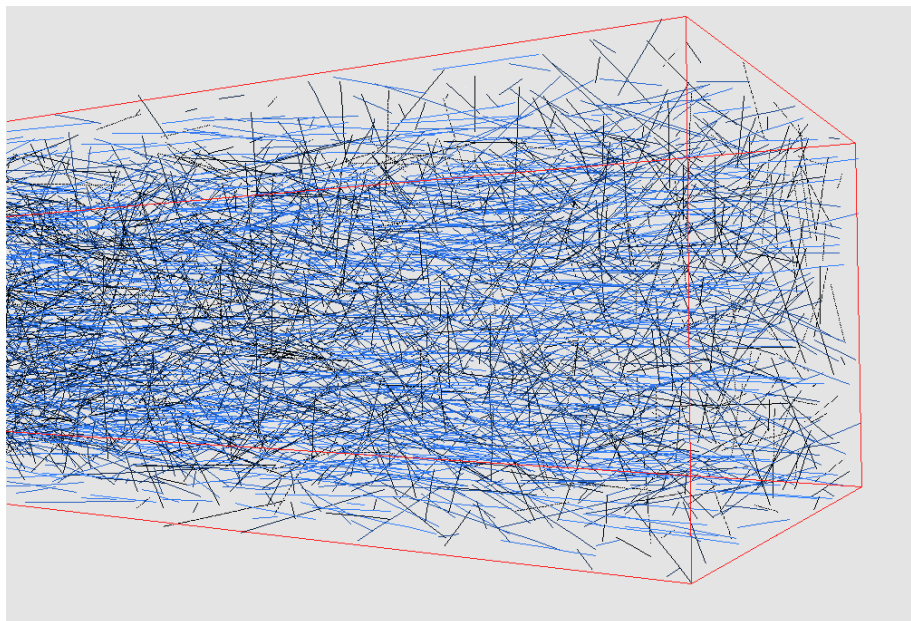


Figura 6.2: Algumas das 16000 cadeias de uma rede do Tipo I.

As cadeias ligadas aos eléctrodos tendem a ser-lhes paralelas, como se mostra na Figura 6.5, apresentando uma distribuição de comprimentos que denota as dificuldades de crescimento de cadeias maiores. De facto, não há cadeias ligadas aos eléctrodos com mais de onze unidades, além de que o número de cadeias que têm entre 7 e 11 unidades é consideravelmente reduzido face ao total (Figura 6.4).

### Microestruturas do Tipo II

O segundo tipo de microestruturas produzidas, ditas de Tipo II, vê diminuído o grau de desordem, pois agora todas as cadeias são crescidas ao longo da direcção  $Z$  da amostra, definida como sendo perpendicular aos planos dos eléctrodos. As

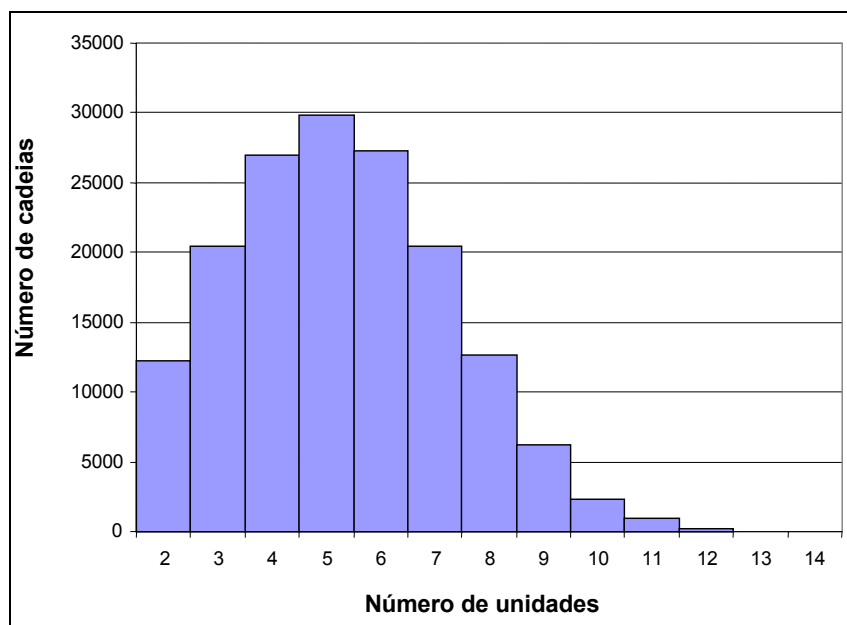


Figura 6.3: Distribuição de comprimentos (em número de unidades) de todas as cadeias das dez redes do Tipo I.

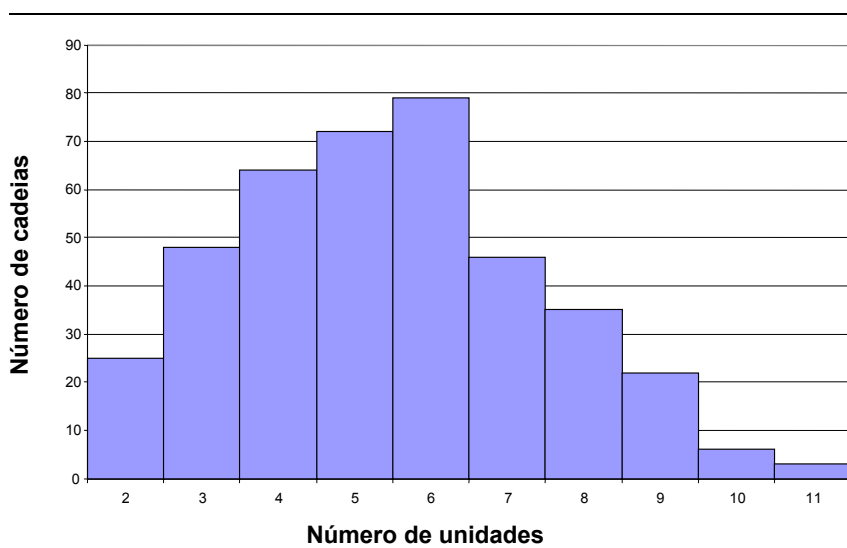


Figura 6.4: Distribuição de comprimentos (em número de unidades) das cadeias ligadas aos eléctrodos das dez redes do Tipo I.

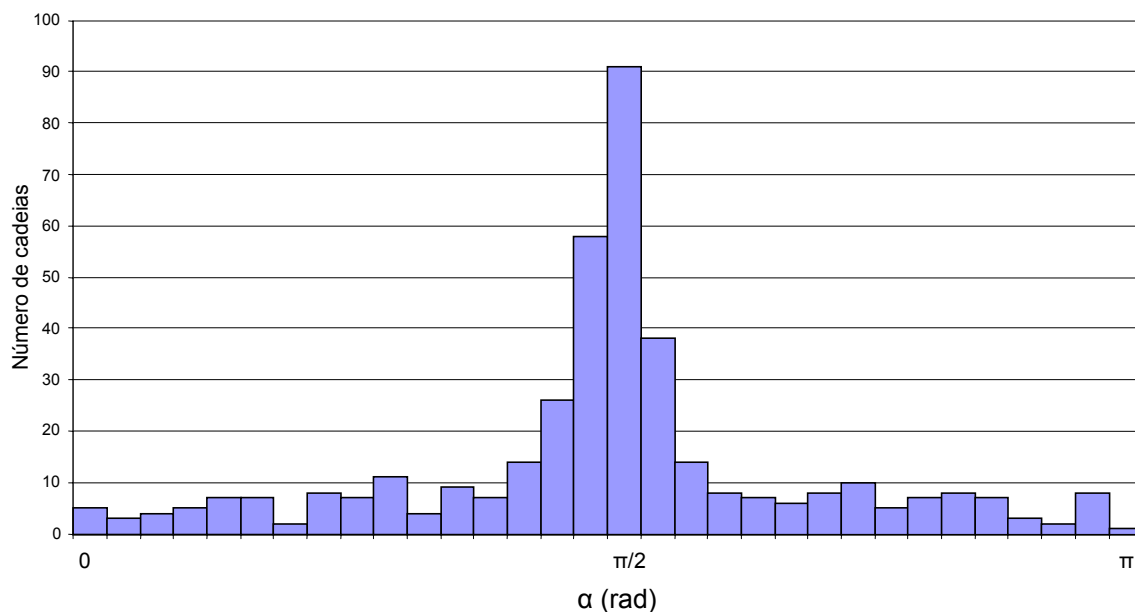


Figura 6.5: Distribuição angular das cadeias ligadas aos eléctrodos das dez redes do Tipo I. O ângulo  $\alpha$  é definido em relação ao eixo da amostra (directão  $Z$ ).

regras de crescimento das cadeias mantêm-se, como também se mantém a densidade arbitrada no modelo do Tipo I. Isso irá permitir estudar os efeitos de diferentes tipos de microestruturas no transporte de carga bipolar à escala mesoscópica. O número de cadeias em cada rede do Tipo II é também de 16000, com distribuição de comprimentos semelhante à série do Tipo I.

### Caracterização das moléculas de cada rede

Depois de terminada a construção de cada rede polimérica, com os seus milhares de moléculas, é feita a caracterização individual de cada molécula de cada rede, sendo-lhe atribuída uma energia de ionização,  $I_P$ , e uma afinidade electrónica,  $E_A$ , em função do seu comprimento, de acordo com a Tabela A.5.

Como foi dito no capítulo anterior, uma carga injectada numa cadeia polimérica vai localizar-se na posição central se a intensidade do campo eléctrico ao longo da direcção da cadeia for inferior a um determinado valor. Todavia, se a intensidade do campo eléctrico exceder esse valor, a carga é deslocada para um dos extremos da cadeia. Assim, são consideradas 3 posições em cada cadeia onde pode ser acolhida uma carga (o centro e as extremidades) e são essas mesmas posições aquelas de onde uma carga pode *saltar* para uma cadeia vizinha. Torna-se então necessário saber para cada cadeia da amostra, quais são as cadeias vizinhas e a que distâncias se encontram de cada uma dessas posições. Para as simulações do transporte de carga bipolar nestas redes poliméricas, foram apenas consideradas as moléculas vizinhas num raio de 2 nm.

Toda a informação assim reunida ocupa, para cada rede, vários ficheiros, o maior dos quais, o que contém a sua topologia (as coordenadas de todas as unidades e, para cada uma, a indicação das suas unidades vizinhas mais próximas e respectivas coordenadas), não se contenta com menos de 150 *Mbytes* de espaço em disco.

## 6.2.3 Regras para a injeção, o transporte e a recombinação de cargas

### Injeção de cargas

A injeção de cargas é um processo que pode ocorrer em cada iteração do programa de simulação, consistindo na introdução de um par de cargas (um electrão e uma lacuna) através dos respectivos eléctrodos numa das cadeias que lhes estão ligadas, escolhida aleatoriamente.

A periodicidade da injeção e o número de pares de cargas a injectar são parâmetros ajustáveis do programa de simulação.

### Localização das cargas nas cadeias

Uma carga  $Q$ , numa dada cadeia, irá localizar-se no centro ou num dos extremos dessa cadeia, dependendo da intensidade do campo eléctrico local na direcção paralela à da cadeia,  $E_{//}$ . De acordo com os resultados de mobilidade eléctrica da secção §5.4, foi definido o parâmetro  $E_0 = 1.5 \times 10^8 \text{ V/m}$ , tal que, se  $E_{//} < E_0$ , a carga eléctrica permanece no centro da cadeia; caso contrário desloca-se para uma das extremidades de acordo com o sentido da força aplicada  $\vec{F}_{//} = Q\vec{E}_{//}$ , que depende do sinal da carga  $Q$ . Apesar de electrões e lacunas terem limiares de campo eléctrico diferentes para que se desloquem ao longo de uma cadeia (*cf.* Tabela 5.5), optámos por atribuir a ambos os tipos de portadores de carga o mesmo parâmetro  $E_0$ .

Conforme teremos ocasião de ver (*cf.* §6.3.3, Figura 6.21), não se espera que a opção tomada tenha um impacto significativo nos resultados das simulações, pelo menos para campos eléctricos aplicados iguais ou superiores a  $3 \times 10^8$  V/m.

### **Cálculo do campo eléctrico**

O campo eléctrico,  $\vec{E}$ , sentido por cada carga existente na rede polimérica, é o resultado da contribuição do campo exterior aplicado,  $\vec{E}_{ext}$ , do campo electrostático resultante da interacção com as restantes cargas presentes na rede e ainda do campo devido às cargas imagem criadas nos eléctrodos [106].

As cargas imagem surgem da necessidade de atender às condições de fronteira. Os eléctrodos, sendo metálicos, são superfícies equipotenciais. Então, ao injectar uma carga na rede polimérica, podemos admitir a existência de uma carga de sinal oposto colocada a igual distância mas do outro lado do eléctrodo. Deste modo, há um efeito de polarização dos eléctrodos devido às cargas imagem. Uma consequência natural deste efeito será a tendência de retenção das cargas injectadas perto dos eléctrodos.

Como o efeito do campo eléctrico provocado pelas cargas presentes na rede tem um alcance elevado, devem ser impostas condições de fronteira periódicas de modo a que não haja efeitos de fronteira perto das superfícies perpendiculares aos eléctrodos. Deste modo, a rede polimérica é envolvida, nas direcções  $X$  e  $Y$ , por oito réplicas, cada uma das quais vai conter uma carga idêntica e com as mesmas coordenadas que qualquer carga injectada na rede (ver Figura 6.6). Para cada carga réplica, são

criadas cargas imagem em ambos os eléctrodos.

As cargas réplica e as respectivas imagens também contribuem para o campo eléctrico, o que significa que, por cada carga injectada, são consideradas 27 cargas no cálculo do campo eléctrico local.

Considera-se a constante dieléctrica  $\varepsilon_r = 3$  [107].

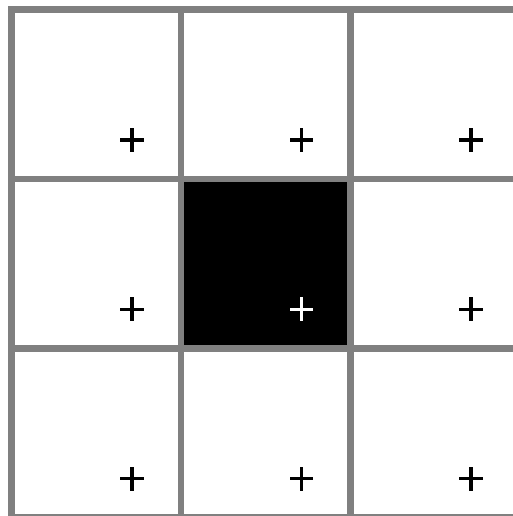


Figura 6.6: Diagrama esquemático da região ocupada pela rede polimérica (a negro) e pelas oito réplicas envolventes, bem como da localização de uma carga na rede e das respectivas réplicas (+).

### Transferência de carga entre cadeias

O percurso de cada carga dentro de uma amostra é determinado tendo em conta as probabilidades dessa carga se transferir entre moléculas vizinhas. O número de transferências de carga por unidade de tempo entre a molécula  $i$  e a molécula  $j$ ,  $w_{ij}$ ,

é dado por

$$w_{ij} = w_0 \cdot f(\vec{E}) \cdot g(R) \cdot h(Q) \cdot j(E_{ij}) , \quad (6.1)$$

em que  $w_0$  é uma constante, neste trabalho considerada igual a 1, e  $f(\vec{E})$ ,  $g(R)$ ,  $h(Q)$  e  $j(E_{ij})$  representam a dependência da direcção do campo eléctrico  $\vec{E}$ , da distância a saltar, da carga armazenada nas moléculas e da diferença de energias entre as cadeias, respectivamente [108][109].

A probabilidade de uma carga saltar da cadeia  $i$  para a cadeia  $j$  pode ser obtida através da expressão

$$P_{ij} = \frac{w_{ij}}{\sum_j w_{ij}} \quad (6.2)$$

Os termos da expressão 6.1 são dados por:

$$f(\vec{E}) = \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{\pi}{2} < \theta < \frac{3\pi}{2} \\ A \cos \theta & \text{se } -\frac{\pi}{2} \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad (6.3)$$

$$g(R) = \begin{cases} 1 & \text{se } R \leq R_0, \\ B \exp(-\frac{R-R_0}{R_0}) & \text{se } R > R_0, \end{cases} \quad (6.4)$$

$$h(Q) = \begin{cases} 1 & \text{se } Q_{ij} \leq 0, \\ C \exp(-\frac{Q_{ij}/R}{k_B T}) & \text{se } Q_{ij} > 0, \end{cases} \quad (6.5)$$

$$j(E_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{se } E_{ij} \leq 0, \\ D \exp(-\frac{E_{ij}}{k_B T}) & \text{se } E_{ij} > 0, \end{cases} \quad (6.6)$$



sendo  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  constantes que aqui consideramos iguais à unidade;  $\theta$  é o ângulo entre a direcção do campo eléctrico e a direcção do salto entre duas cadeias;  $R$  é a distância a percorrer no salto;  $R_0$  define a distância aquém da qual a probabilidade é independente de  $R$ ;  $Q_{ij}$  é o produto das cargas nas cadeias  $i$  e  $j$ ;  $k_B$  é a constante de Boltzmann;  $T$  é a temperatura do sistema e  $E_{ij}$  é a diferença de energia entre as duas cadeias.

O termo (6.3) tem por função fazer depender da direcção do campo eléctrico a probabilidade de transferência de cargas entre cadeias, impedindo qualquer salto que se efectue no sentido contrário ao favorecido pelo campo eléctrico. Esta regra, parecendo muito severa, visa apenas evitar que em determinadas situações possam ocorrer movimentos desorientados de cargas que podem mesmo impedir a injeção de carga na rede.

O segundo termo de  $w_{ij}$ ,  $g(R)$ , é calculado em função da distância  $R$  medida entre a posição ocupada pela carga na cadeia em que se encontra e a posição que pode vir a ocupar na outra cadeia. Considera-se que há uma distância  $R_0$  tal que, se  $R < R_0$ ,  $w_{ij}$  não depende de  $R$ .

Por sua vez, o termo (6.5) representa o efeito da repulsão electrostática na probabilidade de se ter uma transferência de carga entre duas cadeias com cargas do mesmo sinal. Se as cargas têm sinais opostos ou se a segunda cadeia não tem carga, este efeito é nulo.

Finalmente, o efeito da barreira de energia entre moléculas vizinhas na proba-

bilidade de transferência de carga é introduzido no termo (6.6). O numerador do argumento da exponencial,  $E_{ij}$ , é função da diferença entre as energias de ionização ou das afinidades electrónicas das cadeias, consoante se trate de fazer saltar um electrão ou uma lacuna, respectivamente. Além disso,  $E_{ij}$  comporta uma parcela devida à diferença de potencial eléctrico entre os dois locais entre os quais se efectua o salto.

Para cada carga localizada em cada uma das cadeias da amostra, é calculada a probabilidade de salto para cada uma das cadeias mais próximas. Se o valor máximo de  $w_{ij}$  for inferior a  $10^{-5}$ , a carga permanece na cadeia em que se encontra; caso contrário, a molécula para onde saltará a carga é determinada aleatoriamente dentre aquelas cujo  $w_{ij}$  correspondente se afasta menos de 10% do  $w_{ij}$  mais elevado para essa carga.

Uma vez determinadas as moléculas para as quais as cargas presentes na amostra irão saltar, procede-se à transferência dessas cargas. Após esta operação, é feita nova injeção de um par de cargas (se for caso disso) e retorna-se ao cálculo de probabilidades, mas não sem que antes sejam recalculados os valores do campo eléctrico em cada molécula. Embora, do ponto de vista físico, possamos considerar que os saltos são simultâneos, o programa de simulação tem de validar um a um cada salto que ocorre. Assim, se para uma dada cadeia houver duas cargas a saltar, a segunda carga, independentemente do seu sinal, é impedida de o fazer. Esta medida visa apenas evitar que um número indiscriminado de cargas estejam na mesma cadeia, o que complicaria sobremaneira o funcionamento do programa de simulação.

Em cada operação de salto, cada carga é colocada numa das três posições possíveis da cadeia (no centro ou em cada uma das extremidades), dependendo da componente do campo eléctrico na direcção da cadeia, previamente calculada. Independentemente disso, se uma cadeia que já possuía uma carga acolhe uma segunda carga com o mesmo sinal da primeira, as duas são colocadas em extremos opostos da cadeia.

### **Recombinação de cargas**

Se duas cargas de sinal oposto se encontram na mesma cadeia, assumimos que se recombinaem, deixando por isso de ser consideradas no curso da simulação. Uma implicação desta elevada eficiência de recombinação é, desde logo, a impossibilidade de fazer estimativas aceitáveis de densidade de corrente eléctrica, uma vez que, como se verá, o número de recombinações pode ser tão elevado que o número de cargas recolhidas pelos eléctrodos é muito menor que o de cargas injectadas. Por outro lado, uma vantagem de ter muitas recombinações é o facto de o programa de simulação ser mais fluido e mais rápido, porque quanto menos cargas houver menor será o número de cálculos de probabilidades de transferência de carga a efectuar e também serão menores as probabilidades de serem acumuladas cargas em certas regiões da rede polimérica que poderia bloquear o progresso de outras cargas.

## Recolha de cargas pelos eléctrodos

Qualquer carga que chegue a uma cadeia ligada ao eléctrodo oposto àquele por onde foi injectada, é recolhida por esse eléctrodo, a não ser que nessa cadeia esteja presente uma carga, necessariamente de sinal contrário, caso em que se dá mais uma recombinação.

### 6.2.4 Teste do programa de simulação

Depois de estabelecido o modelo, os primeiros ensaios visaram determinar as suas condições de funcionamento, nomeadamente no que se refere a alguns parâmetros como o número de iterações que permitam atingir um regime de funcionamento estacionário, o valor limiar de campo eléctrico para permitir o movimento de cargas nas cadeias,  $E_0$ , e a taxa de injeção. Foi fixado o parâmetro  $R_0$  como sendo igual à distância mínima permitida entre duas cadeias no crescimento das amostras, isto é, 0.65 nm.

### Número de iterações

As simulações efectuadas prolongam-se por 2500 iterações, número mais do que suficiente para permitir atingir um regime de funcionamento estacionário, garantindo simultaneamente a obtenção de conjuntos de resultados estatisticamente relevantes, dado que correspondem à injeção de 1000 a 5000 cargas em cada uma das redes poliméricas, dependendo da taxa de injeção escolhida.

### **Taxa de injeção**

O programa de simulação opera em regime contínuo, procedendo à injeção de um número constante de pares de cargas positivas (lacunas) e negativas (electrões) num período definido em termos do número de iterações do programa.

As taxas de injeção usadas nas simulações foram de 2 e 0.4 cargas/iteração, isto é, em cada iteração, ou de cinco em cinco iterações, um electrão e uma lacuna são injectados no cátodo e no ânodo, respectivamente. Estas taxas permitem pesquisar o comportamento das amostras numa gama de intensidades de campo eléctrico entre  $1 \times 10^8$  e  $5 \times 10^8$  V/m. Para intensidades do campo eléctrico inferiores a  $1 \times 10^8$  V/m, a taxa de injeção de 2 cargas/iteração é demasiado elevada, causando frequentemente saturação das cadeias ligadas aos eléctrodos. Por tal motivo, a taxa de injeção usada nestes casos foi de 0.4 cargas/iteração.

### **Influência do parâmetro $E_0$**

No modelo, o controlo da mobilidade das cargas nas cadeias é feito pelo parâmetro  $E_0$ . Se se quiser anular a possibilidade de as cargas se deslocarem para as extremidades das moléculas por acção do campo eléctrico, basta atribuir a  $E_0$  um valor que seja algumas ordens de grandeza superior aos valores típicos do campo eléctrico na amostra.

Podemos apreciar o impacto do parâmetro  $E_0$  na mobilidade das cargas através do número de recombinações médio por cadeia em função da posição das cadeias ao

longo da direcção perpendicular aos eléctrodos. Na Figura 6.7 pode ver-se como para  $E_0 = 1.5 \times 10^8$  V/m, quer se considerem valores iguais ou diferentes para as energias de ionização,  $I_P$ , e afinidades electrónicas,  $E_A$ , das moléculas da rede em função do seu comprimento, as recombinações ocorrem em grande número perto dos eléctrodos. Já se  $E_0$  é muito elevado, obrigando que uma carga se mantenha no centro da cadeia que a acolhe, as recombinações acontecem preferencialmente nas regiões mais afastadas dos eléctrodos. Este comportamento é explicável pela menor mobilidade das cargas no segundo caso, uma vez que as possibilidades de transferência entre moléculas são mais reduzidas, ficando frequentemente retidas, e como tal é mais provável que cargas de sinais opostos venham a encontrar-se a meio do caminho entre os eléctrodos.

Em abono da hipótese avançada, o gráfico da Figura 6.8 diz-nos que, por um lado, as recombinações começam mais tarde se  $E_0$  é muito elevado, e, por outro lado, a eficiência de recombinação, isto é, o número de recombinações dividido pelo número de cargas injectadas nas amostras, sobe mais lentamente para  $E_0$  elevado mas excede notoriamente a eficiência de recombinação associada a  $E_0$  mais baixo.

### 6.3 Ensaios com o modelo

Foram feitos estudos sistemáticos da evolução das cargas injectadas em redes poliméricas de ambos os tipos de microestruturas criadas, usando taxas de injeção de 0.4 e 2 cargas/iteração e aplicando campos eléctricos com diferentes intensidades. A partir de dados estatísticos, pretendemos determinar quais as percentagens das

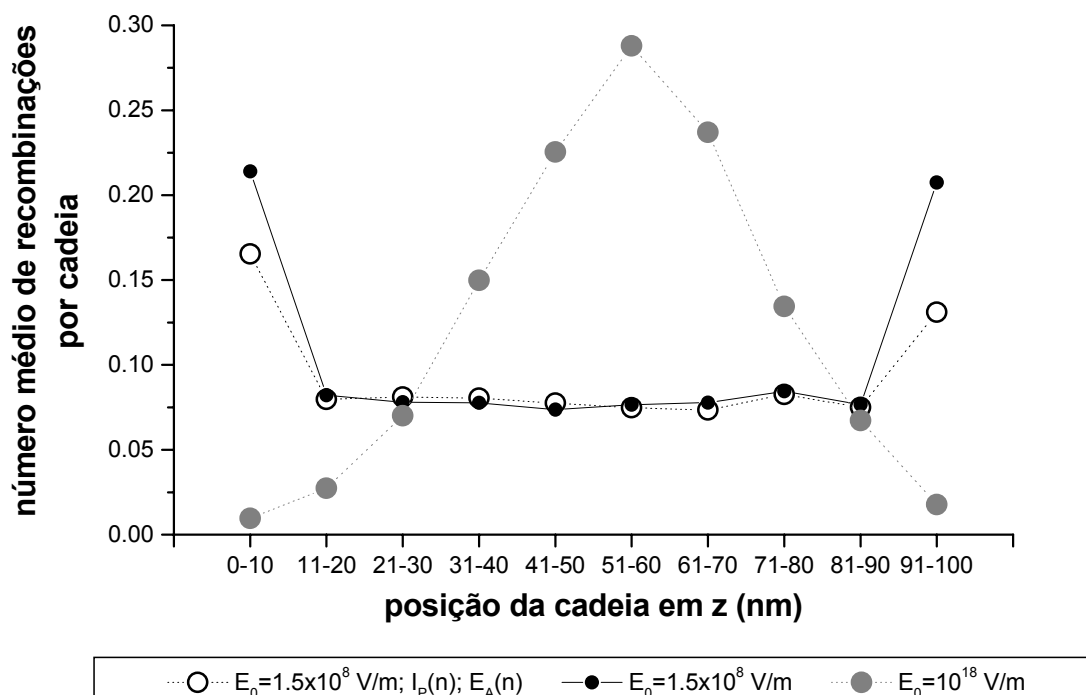


Figura 6.7: 10 redes do Tipo I: número de recombinações médio por cadeia em função da posição das cadeias ao longo direcção perpendicular aos eléctrodos quando é aplicado um campo eléctrico  $E_{ext} = 2.5 \times 10^8$  V/m. O parâmetro  $E_0$  tem o valor de  $10^{18}$  V/m (círculos sombreados) e  $1.5 \times 10^8$  V/m (círculos a negrito se se consideram valores iguais para as energias de ionização,  $I_P$ , e afinidades electrónicas,  $E_A$ , de todas as moléculas da rede; círculos abertos se se considera que os valores de  $I_P$  e  $E_A$  dependem do comprimento das moléculas).

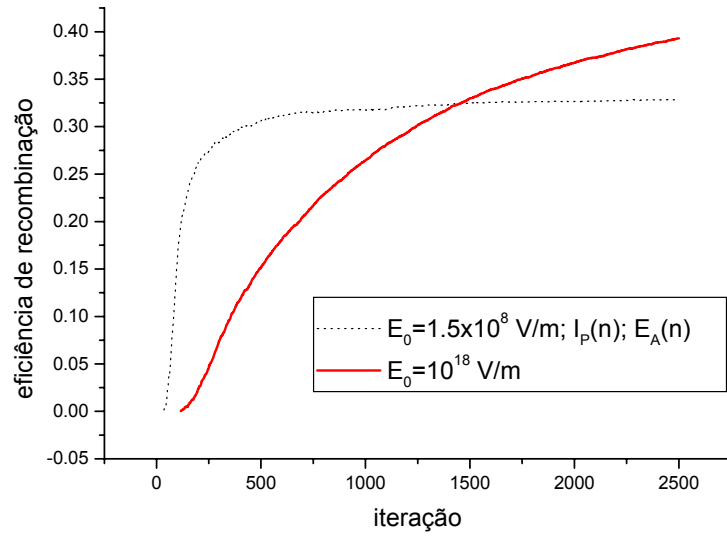


Figura 6.8: Eficiência de recombinação ao longo do tempo (medido em número de iterações) em 10 redes do Tipo I.

cargas que, tendo sido injectadas num eléctrodo, acabaram recolhidas pelo eléctrodo oposto; daquelas que ainda se mantêm na amostra finda a simulação; e das que contribuíram para as recombinações.

### 6.3.1 Recombinações

O gráfico da Figura 6.9 mostra o número total de recombinações registadas em dez redes de cada tipo, para as taxas de injeção acima mencionadas e as intensidades de campo eléctrico  $E_{ext}$  estão compreendidas entre  $1 \times 10^8$  e  $5 \times 10^8$  V/m. Às redes do Tipo I, foram ainda aplicados campos eléctricos com intensidades desde  $10^6$  V/m para a taxa de injeção mais baixa.



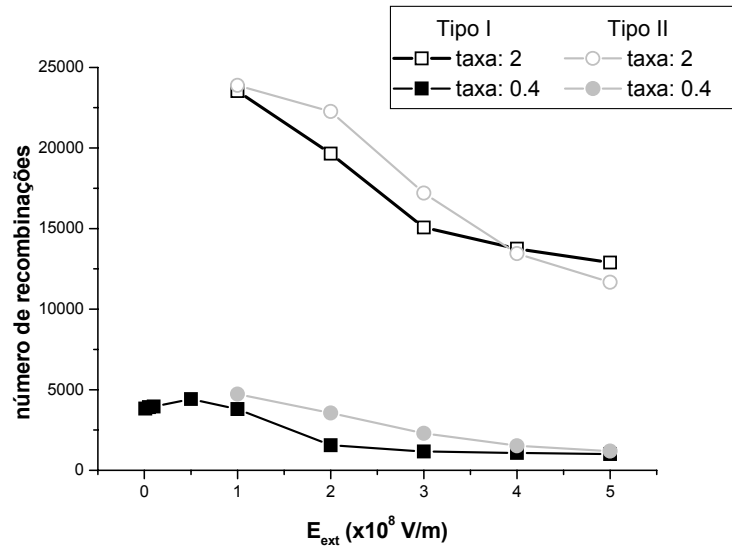


Figura 6.9: Número de recombinações obtidas em dez redes do Tipo I (quadrados) e do Tipo II (círculos) para diversos valores do campo eléctrico aplicado e usando taxas injeção de 0.4 (símbolos a cheio) e 2 cargas/iteração (símbolos abertos).

De uma forma geral, o número de recombinações diminui com o aumento de  $E_{ext}$ , ocorrendo as recombinações em maior número nas amostras do Tipo II. Para valores de  $E_{ext}$  inferiores a  $10^8$  V/m, tem de ser usada uma taxa de injeção baixa, caso contrário ocorre sistematicamente saturação das cadeias ligadas aos eléctrodos. Nesta gama não foram testadas injeções de carga em redes do Tipo II, pois, a avaliar pelo que acontece com as do Tipo I, não deverá haver uma variação significativa do número de recombinações com a intensidade do campo aplicado.

Ao longo do texto que se segue procuraremos caracterizar de que forma se distribuem espacialmente as recombinações e que cadeias são mais propícias a serem palco de recombinações em termos dos seus comprimentos, das suas posições e das suas

orientações relativamente à direcção perpendicular aos eléctrodos. Veremos ainda que a relação entre o número de recombinações nas amostras do Tipo I e do Tipo II pode estar afectada por uma distribuição não uniforme de cadeias nas redes do Tipo II.

### **Distribuição por cadeias**

A descrição estatística das recombinações em termos dos comprimentos das cadeias onde ocorrem, mostra um padrão comparável à distribuição dos comprimentos das cadeias das redes construídas, o que não surpreende. Todavia, à medida que o campo eléctrico aplicado aumenta de intensidade dá-se um deslocamento da ocorrência das recombinações para cadeias mais curtas. Isto mesmo é patente na Figura 6.10, que se refere às redes poliméricas do Tipo II. É notório que para crescentes valores da intensidade do campo eléctrico, o número total de recombinações diminui, embora passem a ser em maior número as que acontecem nas cadeias mais curtas, que têm duas ou três unidades. As redes do Tipo I têm um comportamento semelhante, verificando-se ainda que aumenta o número de recombinações para cadeias com cinco unidades à medida que o valor de  $E_{ext}$  aumenta.

### **Barreira de energia entre moléculas**

Foram feitas simulações da injeção de carga nas redes construídas quer considerando as energias de ionização,  $I_P$ , e as afinidades electrónicas,  $E_A$ , da Tabela A.5

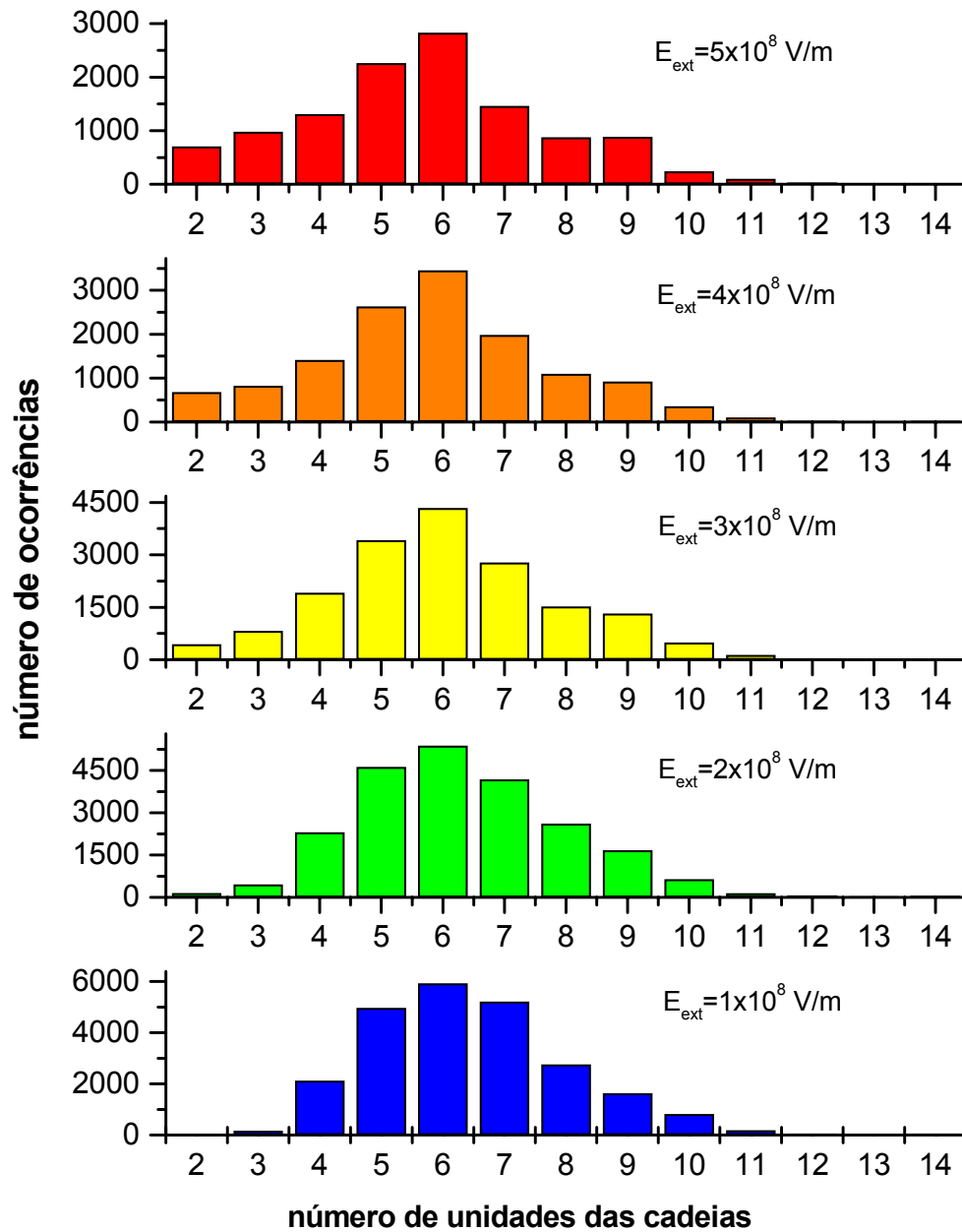


Figura 6.10: Distribuição das recombinações em termos dos comprimentos das cadeias nas redes do Tipo II, para a taxa de injeção 2 cargas/iteração e para diferentes intensidades do campo eléctrico aplicado.

(sendo as energias diferenciadas para cada comprimento molecular), quer atribuindo a todas as moléculas os mesmos valores de  $I_P$  e  $E_A$ .

Em algumas redes poliméricas, quando sujeitas a um campo eléctrico exterior com intensidade de  $10^8$  V/m ou inferior, ocorreram situações de saturação das cadeias ligadas aos eléctrodos, impedindo temporariamente a injeção de cargas nessas redes. Tais ocorrências são mais frequentes quando as energias  $I_P$  e  $E_A$  são consideradas iguais para todas as moléculas.

Um breve olhar à Figura 6.7 permite-nos ver que, pelo menos em relação à distribuição das recombinações ao longo da direcção perpendicular aos eléctrodos, não parece haver uma assinalável dependência do facto de serem distinguidas as energias  $I_P$  e  $E_A$  de moléculas com diferentes comprimentos, excepto nas moléculas junto aos eléctrodos. O mesmo se conclui da análise da eficiência de recombinação ao longo do tempo (por isso nem é mostrada na Figura 6.8).

Todavia, a variação do número de recombinações com a orientação das cadeias em relação à direcção perpendicular aos eléctrodos, mostra alguma tendência para que as recombinações ocorram em cadeias paralelas aos eléctrodos, sendo essa tendência mais vincada se todas as cadeias tiverem os mesmos valores de  $I_P$  e  $E_A$ , como se mostra na Figura 6.11.

Tanto nas redes do Tipo I como do Tipo II, o número total de recombinações não é significativamente alterado se, para os mesmos valores do campo eléctrico aplicado, se compararem os resultados obtidos com e sem diferenciação das energias de ionização e

afinidades electrónicas. No entanto, levando essa comparação mais longe, em termos dos comprimentos das cadeias, emergem algumas diferenças, principalmente nas redes do Tipo I. Assim, verifica-se que a fracção de recombinações que ocorrem em cadeias mais curtas (com duas ou três unidades) pode chegar a ser 10 vezes maior se as energias de ionização e as afinidades electrónicas forem iguais para todas as moléculas, diminuindo essa diferença com o aumento da intensidade do campo eléctrico.

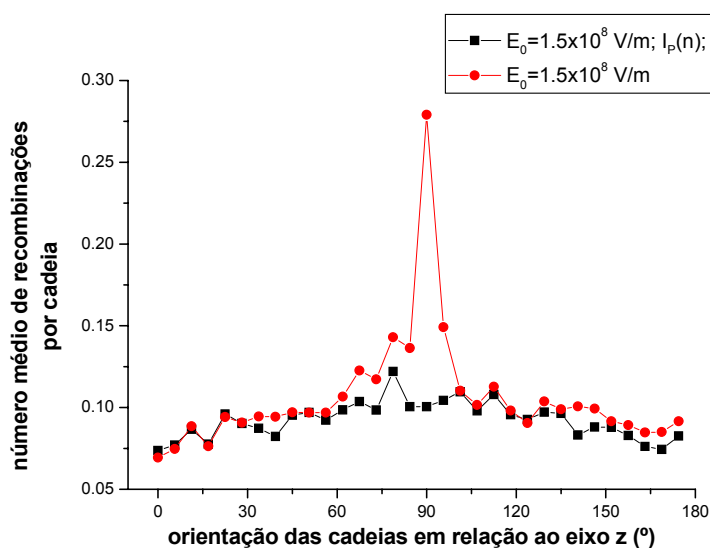


Figura 6.11: Número de recombinações médio por cadeia em função da orientação das cadeias em relação à direcção perpendicular aos eléctrodos, que ocorrem em 10 redes do Tipo I, sujeitas a um campo eléctrico  $E_{ext}=2.5 \times 10^8$  V/m. Não são consideradas as recombinações que ocorrem nas cadeias ligadas aos eléctrodos.

Estas análises estatísticas revelam indícios suficientes para que, nas modelizações do transporte de carga à escala mesoscópica, sejam mantidos valores diferenciados das energias de ionização e afinidades electrónicas associadas a cada molécula segundo o

seu comprimento. Isto é tanto mais importante quanto uma evolução deste modelo passará pela inclusão de microestruturas em que as moléculas serão paralelas aos eléctrodos, caso em que, como se pode ver pela Figura 6.11, o impacto da diferenciação das energias de ionização e afinidades electrónicas de moléculas com diferentes comprimentos pode ser bem significativo.

### **Distribuição volumétrica das recombinações**

As Figuras 6.12 e 6.13 contêm vários histogramas de ocorrência de recombinações ao longo das direcções  $X$  e  $Z$ , respectivamente, em 10 redes poliméricas do Tipo I, sujeitas a campos eléctricos com as intensidades indicadas, tendo sido usada a taxa de injeção de 2 cargas/iteração.

De uma forma geral, as recombinações distribuem-se mais ou menos uniformemente por quase todo o volume das redes poliméricas, quaisquer que sejam o tipo de microestruturas, a intensidade do campo eléctrico exterior aplicado ou a taxa de injeção de cargas. As distribuições observadas também são independentes de se fazer ou não discriminação das energias de ionização e afinidades electrónicas das moléculas segundo o seu comprimento. Quanto à direcção  $Z$ , é manifesta uma clara predilecção pelas regiões próximas dos eléctrodos para se darem as recombinações.

A Tabela 6.2 diz-nos quais são as percentagens das recombinações que se dão perto dos eléctrodos (a menos de 10 nm), dando-nos conta da importância da intensidade do campo eléctrico exterior aplicado, da taxa de injeção de cargas e da

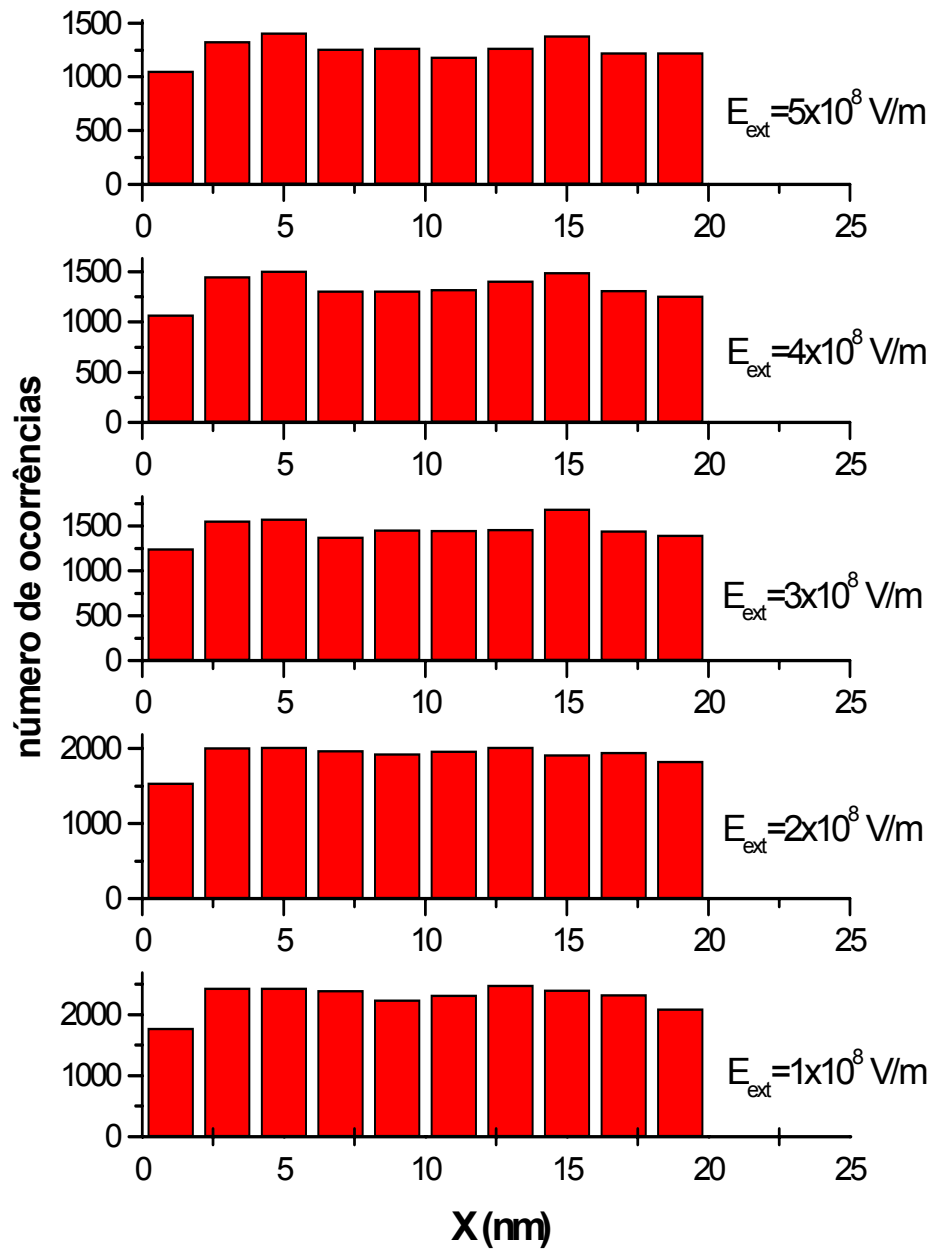


Figura 6.12: Histogramas de ocorrências de recombinações segundo a direcção  $X$  em 10 redes poliméricas com microestruturas do Tipo I.

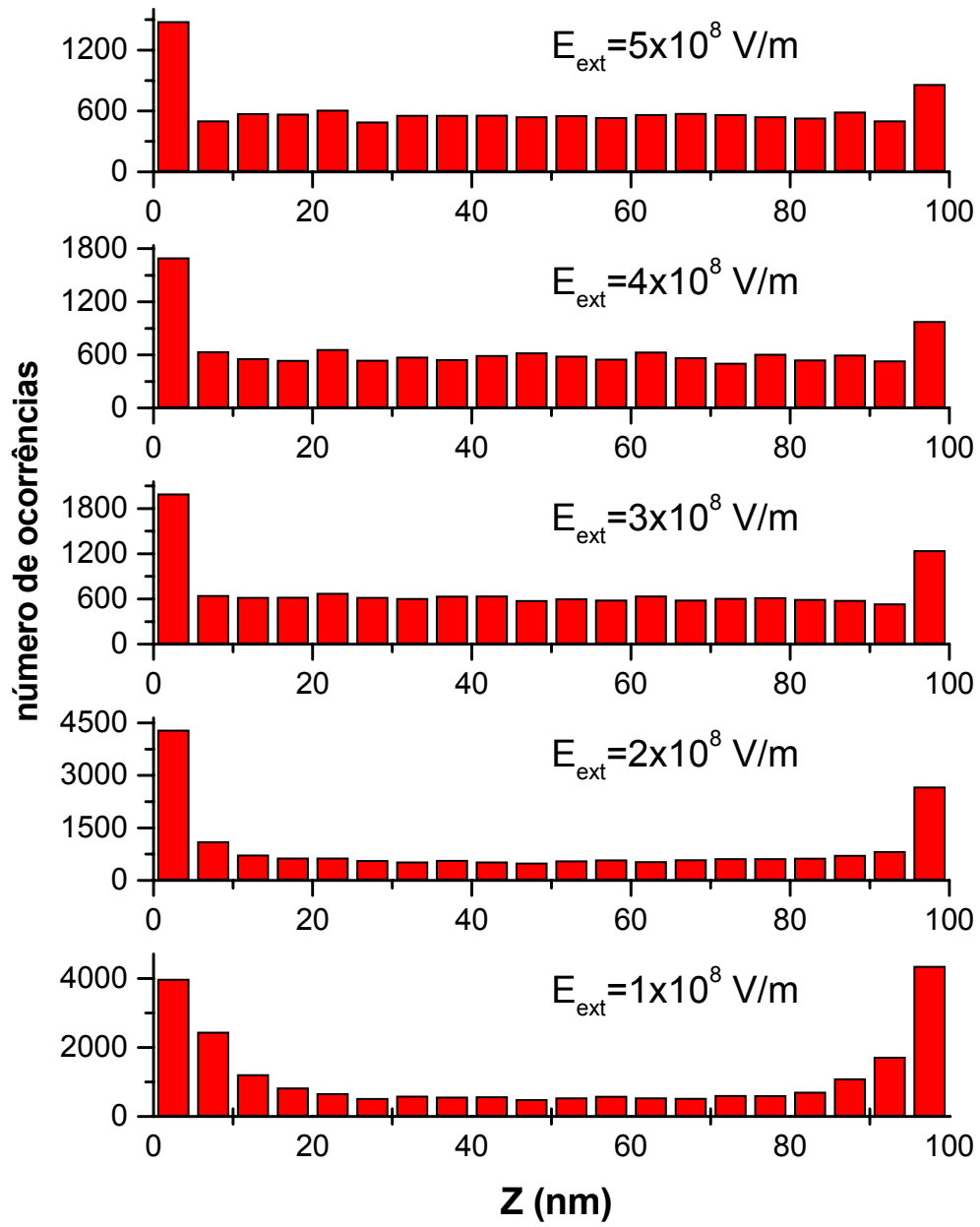


Figura 6.13: Histogramas de ocorrências de recombinações segundo a direcção  $Z$  em 10 redes poliméricas com microestruturas do Tipo I.



microestrutura nessa estatística.

Tabela 6.2 - Percentagem das recombinações que ocorrem a menos de 10 nm dos eléctrodos

$E_{ext}$ ( $\times 10^8$ V/m)	<i>Tipo I</i>		<i>Tipo II</i>	
	<i>taxa de injeção</i>		<i>taxa de injeção</i>	
	0.4	2	0.4	2
1	42.5	54.0	32.2	61.6
2	43.9	50.6	49.6	55.5
3	42.5	34.3	49.7	53.2
4	43.7	32.4	58.4	51.4
5	39.4	31.1	64.1	55.6

Relativamente às microestruturas do Tipo I, e para a menor das taxas de injeção de cargas, não é evidente que a percentagem de recombinações perto dos eléctrodos dependa do campo eléctrico aplicado. Já para a taxa de 2 cargas/iteração, a aplicação de um campo eléctrico de intensidade superior a  $2 \times 10^8$  V/m se traduz numa redução drástica da percentagem de recombinações perto dos eléctrodos. Os estudos feitos até agora são insuficientes para justificar estes resultados.

Quanto às amostras do Tipo II, iremos ver já de seguida que um defeito estrutural sistemático poderá ter influenciado significativamente a estatística apresentada.

### Recombinações nas cadeias ligadas aos eléctrodos

Grande parte da responsabilidade pela elevada percentagem de recombinações perto dos eléctrodos vai para as cadeias que lhes estão ligadas, como se mostra na Tabela 6.3. Da sua análise, pode concluir-se que menores taxas de injeção favorecem as recombinações nas cadeias ligadas aos eléctrodos, não sendo evidente uma forte

dependência da intensidade do campo aplicado para as redes poliméricas do Tipo I.

Tabela 6.3 - Percentagem das recombinações que ocorrem nas cadeias ligadas aos eléctrodos

$E_{ext}$ ( $\times 10^8$ V/m)	<i>Tipo I</i>		<i>Tipo II</i>	
	<i>taxa de injeção</i>		<i>taxa de injeção</i>	
	0.4	2	0.4	2
1	6.0	2.0	1.0	4.0
2	15	8.0	10	8.0
3	19	10	25	21
4	20	10	48	31
5	16	9.0	49	37

Aparentemente, as microestruturas do Tipo II são muito mais favoráveis à ocorrência de recombinações nas cadeias ligadas aos eléctrodos. Porém, das recombinações assinaladas, mais de 93% dão-se do lado do cátodo, podendo mesmo chegar aos 97% se a taxa de injeção for de 0.4 cargas/iteração. Nas microestruturas do Tipo I, a relação entre o número de recombinações nas cadeias ligadas ao cátodo e ao ânodo varia entre 31/69 e 54/46, dependendo da intensidade do campo aplicado e da taxa de injeção usada.

Analisando as microestruturas, foi detectada uma forte assimetria na densidade de monómeros perto dos eléctrodos nas amostras do Tipo II. O número de monómeros que distam menos de 5 nm do cátodo é cerca de 33% inferior ao número daqueles que se situam a menos de 5 nm do ânodo. Nas microestruturas do Tipo I, não há diferenças significativas a registar. Tão pouco há variações assinaláveis na densidade de monómeros no restante volume das redes poliméricas com microestruturas de qualquer tipo. Todos estes indícios concorrem para que se coloque a hipótese de grande

parte dos electrões ficarem retidos nas cadeias ligados ao cátodo pela simples razão de haver menos cadeias para onde possam saltar relativamente às lacunas, vindo estas ao encontro dos electrões e recombinação-se aí com eles.

Atendendo a que o número de recombinações do lado do ânodo é muito pequeno nas redes do Tipo II face às do Tipo I, e a que ambos os tipos de redes têm a mesma densidade de cadeias na vizinhança do ânodo, seria de esperar que, caso o cátodo, em redes do Tipo II, tivesse uma densidade de cadeias equivalente ao ânodo, o número de recombinações seria globalmente menor nas redes do Tipo II. Isto é o que se verifica para os campos mais intensos se se contabilizarem as recombinações totais excluindo as que ocorrem nas cadeias ligadas aos eléctrodos, como atesta a Figura 6.14.

A anomalia encontrada advém do algoritmo de crescimento das cadeias que, naturalmente, deverá ser revisto, mas permite avaliar como a densidade de cadeias e a ausência de uniformidade na sua distribuição espacial podem afectar drasticamente o desempenho de uma microestrutura.

### **6.3.2 Estatística de condução**

#### **Destinos das cargas**

No fim de cada simulação, de todas as cargas injectadas, umas alcançaram o eléctrodo oposto àquele por onde foram injectadas, sendo aí recolhidas, enquanto outras encontraram, numa certa cadeia, uma carga de sinal oposto e com ela se recombinaram. Resta um pequeno número de cargas presentes nas cadeias da rede.

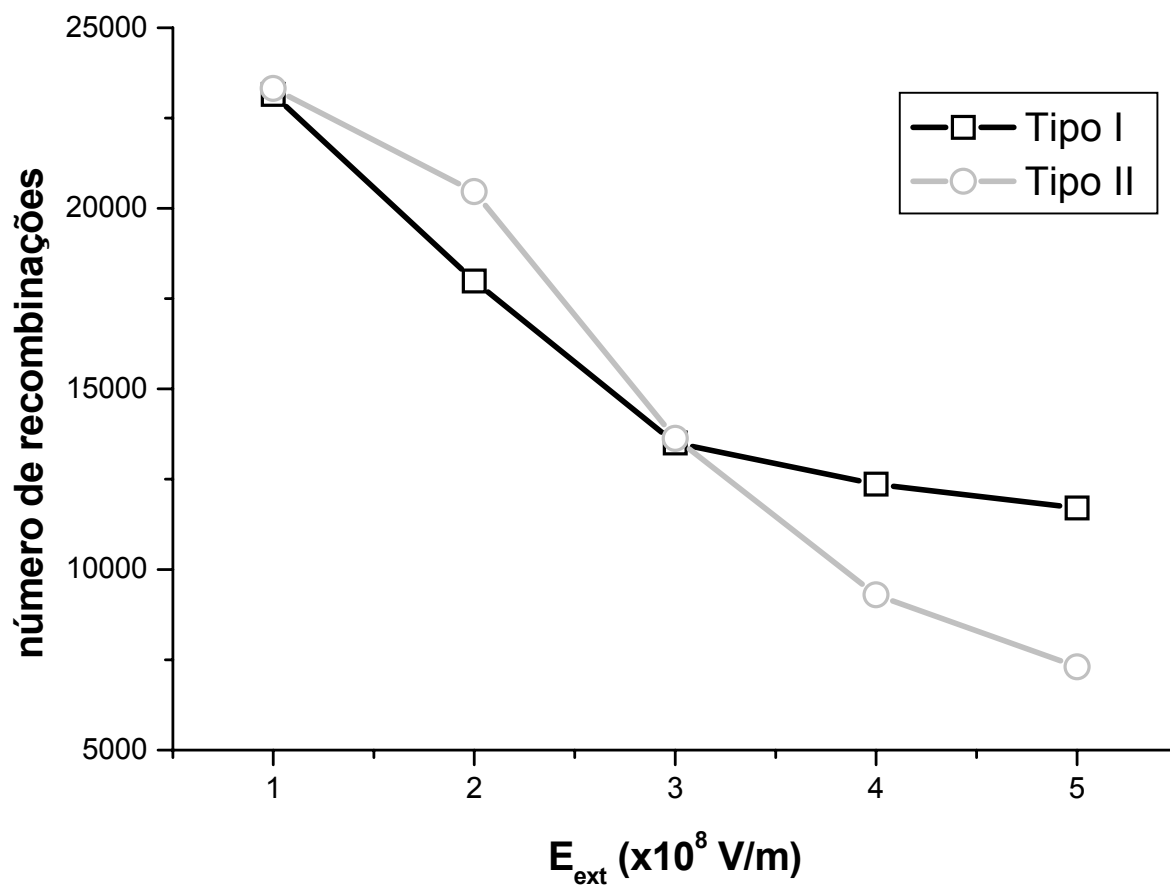


Figura 6.14: Número de recombinações que ocorrem em redes com microestruturas do Tipo I (quadrados) e do Tipo II (círculos) em função da intensidade do campo eléctrico aplicado, excluindo as recombinações que ocorrem nas cadeias ligadas aos eléctrodos, para a taxa de injeção de 2 cargas/iteração.

A fracção de cada um destes grupos de cargas relativamente ao número total de cargas injectadas depende do tipo de microestrutura da rede polimérica, da intensidade do campo eléctrico aplicado e da taxa de injeção. Não se observam diferenças significativas se forem discriminadas as energias de ionização e as afinidades electrónicas das cadeias em função dos seus comprimentos.

Os gráficos das Figuras 6.15 e 6.16 mostram, para as redes do Tipo I, qual o destino das cargas no fim das simulações em termos do campo aplicado e das taxas de injeção usadas.

De imediato se constata, tal como foi observado em §6.3.1, que à medida que aumenta a intensidade do campo eléctrico aplicado, diminui a fracção das cargas recombinadas. Mais ainda se vê que a uma menor taxa de injeção corresponde uma diminuição ainda mais acentuada da fracção das cargas recombinadas. Em qualquer dos casos assinalados, a diminuição da eficiência de recombinação fica a dever-se ao aumento da eficiência de condução, sendo mais ou menos constante a percentagem das cargas retidas nas redes poliméricas (cerca de 2 a 3% das cargas injectadas) no termo das simulações para  $E_{ext} > 1 \times 10^8$  V/m.

A mesma análise feita para as redes do Tipo II não revela diferenças significativas relativamente às do Tipo I quando se trata da taxa de injeção mais elevada. Neste caso, as diferenças encontradas são inferiores a 9%. Já para a taxa de injeção menor, as diferenças nas fracções das cargas recombinadas são bem evidentes como se pode ver através do gráfico da Figura 6.17, podendo cifrar-se em cerca de 40%, como

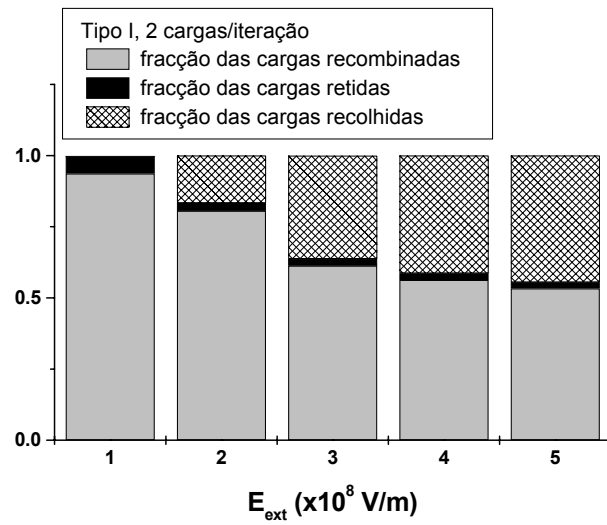


Figura 6.15: Fracção das cargas recombinadas, recolhidas nos eléctrodos e retidas nas redes poliméricas do Tipo I no termo das simulações, para a taxa de injeção de 2 cargas/iteração.

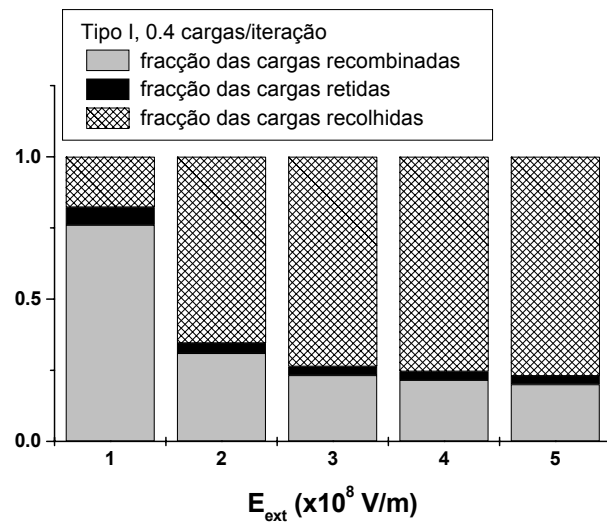


Figura 6.16: Fracção das cargas recombinadas, recolhidas nos eléctrodos e retidas nas redes poliméricas do Tipo I no termo das simulações, para a taxa de injeção de 0.4 cargas/iteração.

acontece para o campo exterior aplicado  $E_{ext} = 2 \times 10^8$  V/m.

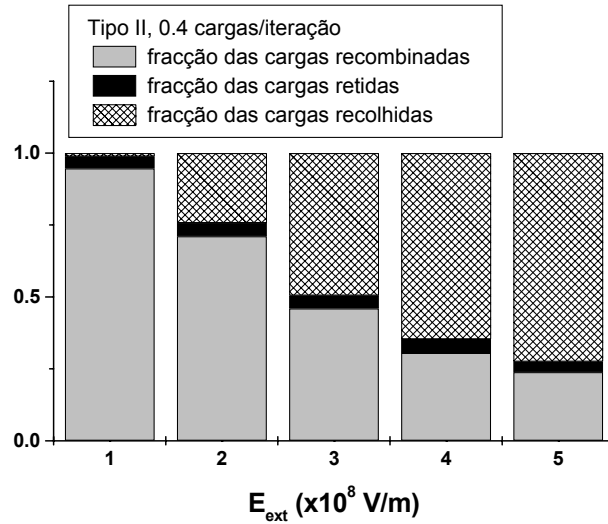


Figura 6.17: Fracção das cargas recombinadas, recolhidas nos eléctrodos e retidas nas redes poliméricas do Tipo II no termo das simulações, para a taxa de injeção de 0.4 cargas/iteração.

A evolução temporal das fracções das cargas recombinadas, das recolhidas pelos eléctrodos e das presentes nas redes do Tipo I, pode ser vista na Figura 6.18 para três diferentes valores de intensidade do campo eléctrico aplicado e para a taxa de injeção de 2 cargas/iteração.

### Injecção de cargas

Para estudar estatisticamente a distribuição das cargas injectadas pelas cadeias ligadas aos eléctrodos, foram feitas simulações com uma rede de cada tipo de microestrutura, aplicando campos eléctricos com as intensidade de  $1 \times 10^8$  e de  $5 \times 10^8$

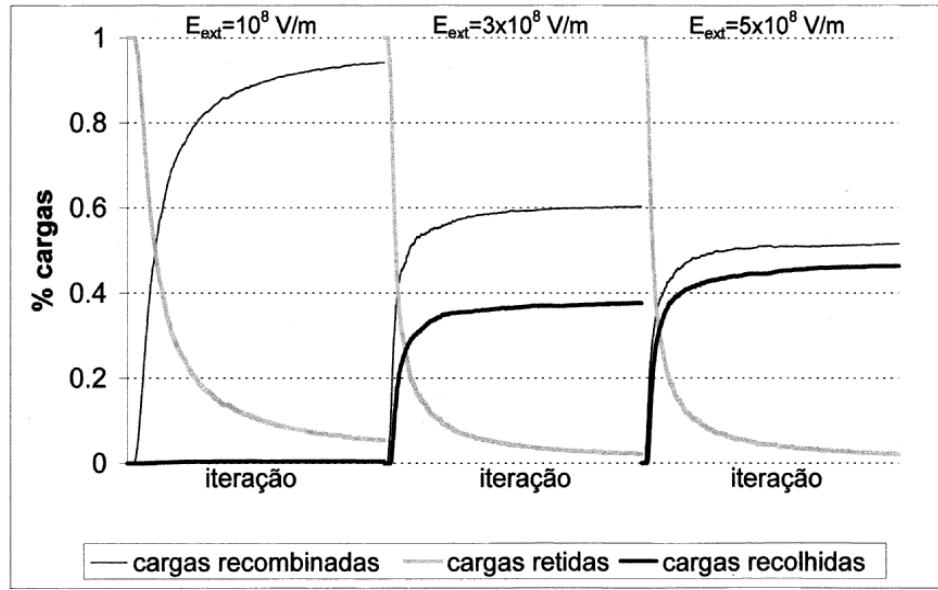


Figura 6.18: Evolução temporal das fracções de cargas recombinadas, recolhidas nos eléctrodos e retidas nas redes poliméricas do Tipo I para vários valores do campo exterior aplicado,  $E_{ext}$ , e para a taxa de injeção de 2 cargas/iteração.

V/m. À taxa de injeção de 2 cargas/iteração, as simulações prolongaram-se por 10000 iterações, ou seja, em cada simulação foram injectadas 20000 cargas.

Os gráficos da Figura 6.19 mostram, para cada caso, o número de cargas injectadas em cada cadeia ligada aos eléctrodos. As cadeias 1 a 20 estão ligadas ao cátodo e as cadeias 21 a 40 estão ligadas ao ânodo. Para ambos os tipos de microestrutura, um campo mais intenso parece favorecer uma distribuição mais uniforme das cargas injectadas pelas cadeias.

Apesar disso, para o campo mais intenso, há ainda cadeias onde muito poucas cargas foram injectadas. Essas mesmas cadeias são aquelas em que mais recombinações ocorrem. Isto leva-nos a admitir a hipótese que, das cadeias que estão ligadas



### Cargas injectadas

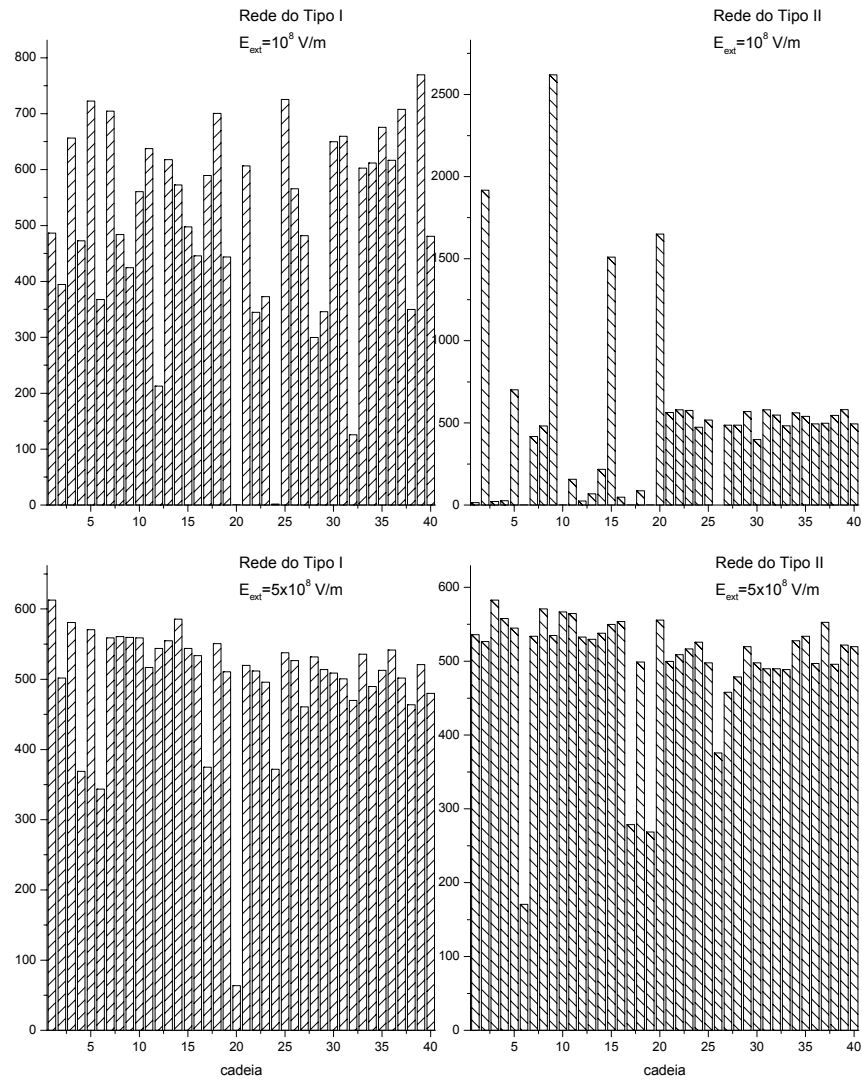


Figura 6.19: Distribuição das cargas injectadas pelas cadeias ligadas aos eléctrodos numa rede polimérica com microestrutura do Tipo I (gráficos da esquerda) e microestrutura do Tipo II (gráficos da direita), para um campo eléctrico aplicado de  $1 \times 10^8$  V/m (gráficos superiores) e  $5 \times 10^8$  V/m (gráficos inferiores). Cadeias ligadas ao cátodo: 1 a 20; cadeias ligadas ao ânodo: 21 a 40. Total de cargas injectadas em cada simulação: 20000.

aos eléctrodos, estas são as que têm menos probabilidades de transferir cargas para outras cadeias vizinhas, isto é, tendem a reter as cargas injectadas.

Também para o campo menos intenso, estas mesmas cadeias são das que menos vezes são injectadas. Mas agora, ao contrário do caso anterior, estas cadeias só raramente são centros de recombinação. Isto reforça a hipótese já colocada, pois parece ser pouco provável que estas cadeias transfiram para outras a carga que lhes é injectada pelo eléctrodo, ou que recebam uma carga de outra cadeia. Resta dizer que, neste caso, as cadeias que participam mais vezes no processo de injeção são aquelas em que ocorrem mais recombinações. O processo de recombinação é decisivo na renovação das cargas nas cadeias ligadas aos eléctrodos quando são aplicados campos menos intensos.

A flagrante assimetria nas cargas injectadas na rede com a microestrutura do Tipo II para  $E_{ext} = 10^8$  V/m, indicia, mais uma vez, um sério problema na distribuição espacial das cadeias da rede deste tipo perto do cátodo.

### **Cargas recolhidas**

As cargas recolhidas pelos eléctrodos repartem-se igualmente entre electrões e lacunas nas redes do Tipo I. Já quanto ao Tipo II, só para os valores mais elevados de campo aplicado essa relação se observa, pois nos restantes casos dominam as lacunas. A Tabela 6.4 mostra-nos a razão entre o número de electrões,  $n_e$ , e o número de lacunas,  $n_h$ , que ao longo das simulações foram recolhidos em ambos os tipos de

redes, para as taxas de injeção de 0.4 e 2 cargas/iteração e para os campos aplicados variando entre  $1 \times 10^8$  e  $5 \times 10^8$  V/m.

Tabela 6.4 - Razão entre o número de electrões e o número de lacunas recolhidos no termo das simulações,  $n_e/n_h$

$E_{ext}$ ( $\times 10^8$ V/m)	<i>Tipo I</i>		<i>Tipo II</i>	
	<i>taxa de injeção</i>		<i>taxa de injeção</i>	
	0.4	2	0.4	2
1	1.00	1.08	0.32	0.53
2	0.99	1.00	0.80	0.91
3	0.99	1.00	0.90	0.97
4	0.99	1.00	0.94	0.98
5	1.00	1.00	1.00	1.00

A diferença registada entre o número de lacunas  $n_h$  e o de electrões  $n_e$  recolhidos nos eléctrodos da rede do Tipo II deve-se, naturalmente, ao facto de, para campos menos intensos, os electrões estarem retidos nas cadeias ligadas ao cátodo. A razão para que  $n_e/n_h$  atinja um valor próximo de 1 para menores valores de campo aplicado se for usada uma taxa de injeção superior, deve-se à contribuição que as cargas presentes na rede dão para o campo eléctrico local. Adiante voltaremos a este assunto.

Ao contrário da injeção, a recolha de cargas não é feita uniformemente em todas as cadeias ligadas aos eléctrodos. De facto, enquanto algumas cadeias ligadas aos eléctrodos parecem ser o destino preferencial de muitas cargas, outras só raramente chegam a participar na recolha de cargas. Há três razões que podem ser apontadas para justificar este comportamento. Primeiro, as cadeias que, por razões topológicas, tenham tendência a reter as cargas injectadas, deverão actuar mais como centros de

recombinação do que como recolectoras de carga (e são em grande número as recombinações que se dão nas cadeias ligadas aos eléctrodos). Segundo, pelas mesmas razões que uma cadeia pode ter dificuldades em ejectar uma carga vinda directamente de um eléctrodo, pode ser pouco provável que receba uma carga vinda de outra cadeia. Terceiro, o número de caminhos possíveis que as cargas podem percorrer até uma dada cadeia pode apresentar grandes variações de cadeia para cadeia, condicionando por isso a probabilidade de uma cadeia receber cargas. Aliás, a existência de caminhos preferenciais para os trajectos das cargas foi já apontada como responsável pela instabilidade no funcionamento de dispositivos experimentais de PPV [110].

### **Cargas retidas**

Uma inspecção às cargas que, no termo das simulações, ainda permanecem nas cadeias das redes poliméricas, permite verificar que as cadeias que acomodam essas cargas têm uma distribuição de comprimentos semelhante à distribuição de comprimentos das cadeias das respectivas redes, independentemente do tipo de microestrutura da rede, da intensidade do campo eléctrico aplicado e da taxa de injeção usada. Nas redes do Tipo I, a distribuição das orientações das cadeias com carga é essencialmente uniforme.

As cargas estão uniformemente distribuídas por toda a rede se forem aplicados campos intensos. Porém, se os campos aplicados forem mais fracos, as cargas localizam-se, na sua maioria, perto dos eléctrodos: os electrões junto ao cátodo e as

lacunas junto ao ânodo. A Figura 6.20 mostra-nos isto mesmo no caso de uma rede do Tipo I submetida a um campo eléctrico de intensidade  $10^8$  V/m.

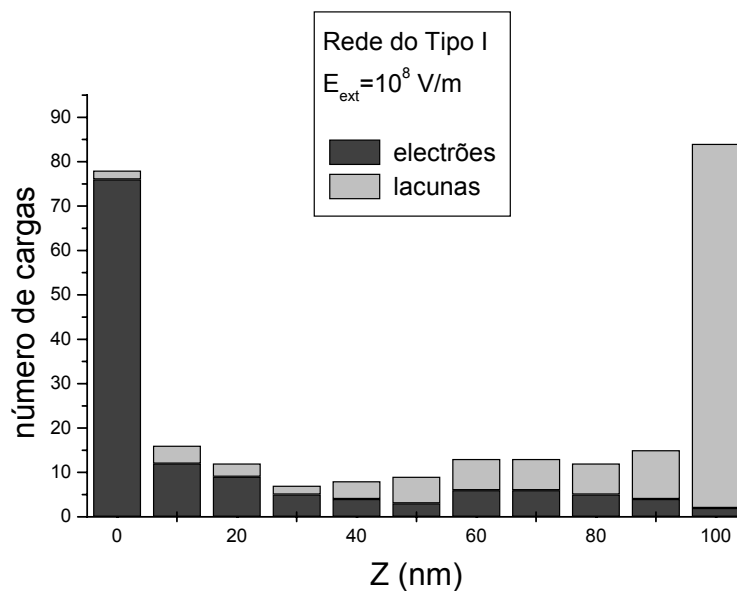


Figura 6.20: Distribuição dos electrões e das lacunas retidos numa rede polimérica, ao longo da direcção perpendicular aos eléctrodos, para um campo aplicado de intensidade  $10^8$  V/m.

### 6.3.3 Distribuição do campo eléctrico

O mecanismo de condução das cargas é, em boa parte, condicionado pela presença de cargas distribuídas pela rede polimérica. A constatação de tal facto surge da análise estatística da componente do campo eléctrico paralela ao eixo longitudinal de cada cadeia de uma rede.

Tomemos como exemplo uma das redes do Tipo I. Os gráficos da Figura 6.21

mostram os histogramas da componente do campo eléctrico na direcção das cadeias ( $E_{//}$ ) da rede em causa, estando os eixos das abcissas numa escala logarítmica para facilitar a leitura. Estes gráficos foram obtidos a partir do valor da intensidade do campo eléctrico no centro de cada cadeia da rede no fim das simulações, isto é, após 2500 iterações, ou seja, após se ter atingido o regime estacionário. Para referência, foi traçada uma linha vertical a tracejado, correspondente a  $\log(E_0)$ , que indica o valor do campo eléctrico acima do qual há mobilidade de carga ao longo da cadeia. É revelador da importância das cargas presentes na rede, o facto da componente do campo eléctrico ao longo do eixo longitudinal da maioria das cadeias na rede ser da mesma ordem de grandeza, e em muitos casos superior, à intensidade do campo eléctrico exterior aplicado, apesar das cadeias não terem uma distribuição de direcções privilegiada.

Apesar de à menor taxa de injeção corresponder um menor número de cargas presentes na rede, o número de cadeias sujeitas a campos eléctricos de intensidades superiores a  $E_0$  é semelhante para os dois valores de taxas de injeção considerados, com excepção de  $E_{ext} = 10^8$  V/m.

O mesmo estudo feito numa rede do Tipo II, mostra um aumento significativo no número de cadeias sujeitas a campos mais intensos, o que não espanta dado que, como sabemos, as cadeias estão orientadas na direcção do campo exterior aplicado. A comparação dos resultados obtidos em redes do mesmo tipo não revela diferenças dignas de nota.

número de cadeias

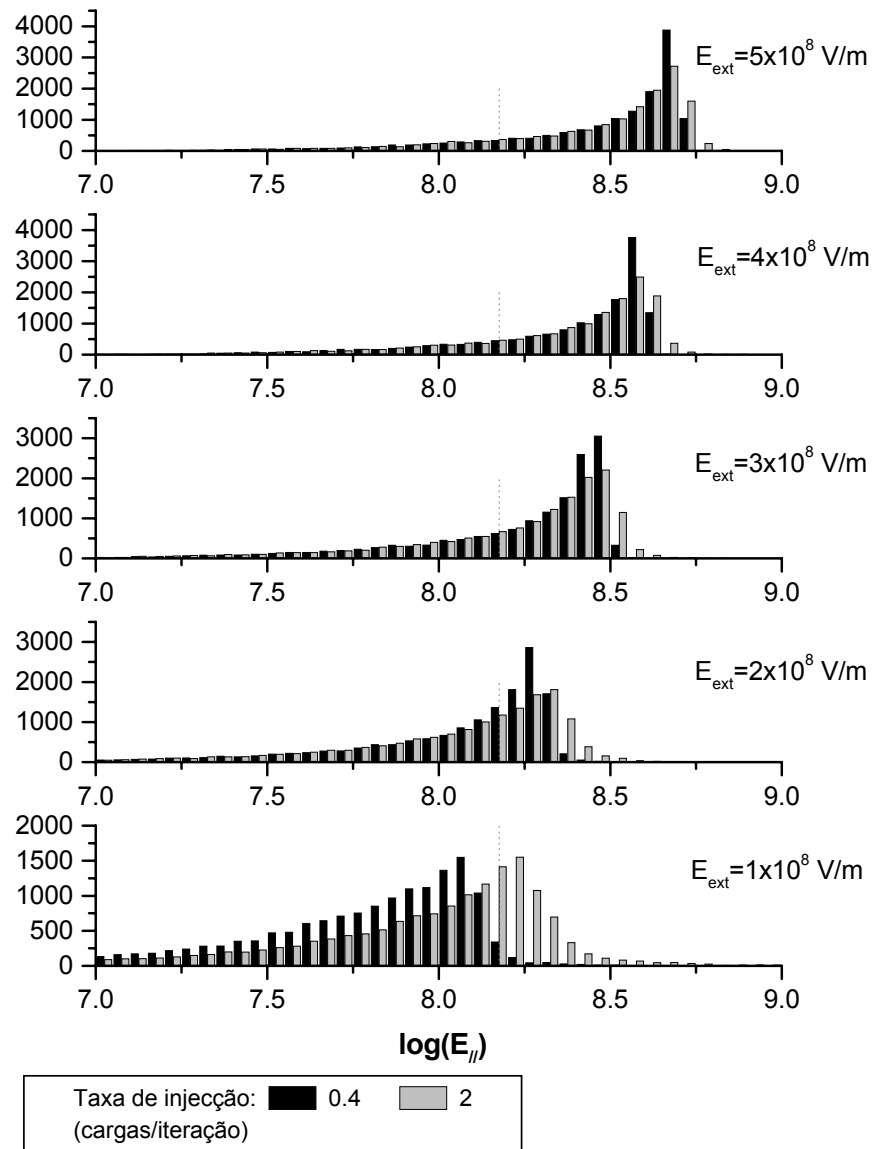


Figura 6.21: Histogramas da distribuição da componente do campo eléctrico paralela à direcção das cadeias numa rede do Tipo I, para diferentes taxas de injeção e diferentes intensidades do campo exterior aplicado,  $E_{ext}$ .

Fica então claro que a mobilidade das cargas nas cadeias é influenciada pela distribuição espacial das cargas na rede polimérica, sendo mais provável que as cargas se localizem nas extremidades das cadeias se o campo exterior aplicado for superior a  $10^8$  V/m. Por sua vez, uma carga na extremidade de uma cadeia com o comprimento médio de 5 unidades, cria no centro desta um campo electrostático com intensidade de  $2 \times 10^8$  V/m.

## 6.4 Conclusões

De uma forma geral, o desempenho do modelo mostra ser sensível ao tipo e à qualidade das microestruturas usadas. A taxa de injeção também condiciona a relação entre o número de cargas que participam na condução e aquelas que acabam por se recombinar. Constata-se ainda que existe uma forte interdependência entre a microestrutura, a taxa de injeção e o campo eléctrico exterior aplicado.

Foi observado um aumento tendencial do número de recombinações nas cadeias mais curtas para valores crescentes do campo exterior aplicado, apesar de o número total de recombinações diminuir.

As cargas imagem exercem um efeito de retenção das cargas injectadas perto dos eléctrodos. A aplicação de campos exteriores intensos diminui este efeito.

As diferenças nas energias de ionização e nas afinidades electrónicas das moléculas que constituem as redes poliméricas, devidas aos seus diferentes comprimentos, não tem um impacto apreciável no transporte de carga nas microestruturas ensaiadas,



mas há fortes indícios de que noutros casos podem ser determinantes nos processos de transferência de carga entre cadeias.

A inclusão de um parâmetro correspondente ao valor do limiar de intensidade do campo eléctrico para movimentar uma carga no interior de uma cadeia,  $E_0$ , altera profundamente o transporte de carga à escala mesoscópica.

As cargas presentes nas cadeias de uma rede polimérica, são responsáveis por que um número elevado de cadeias esteja sujeita a campos eléctricos que, no seu centro e ao longo da direcção longitudinal, superam o valor de  $E_0$ .

## 6.5 Sugestões de aperfeiçoamento do modelo mesoscópico

O presente modelo para o estudo do transporte de carga bipolar à escala mesoscópica, incorporando um razoável conjunto de parâmetros moleculares e permitindo já um leque variado de testes, é ainda um protótipo com grande margem de progressão.

Com os estudos das propriedades moleculares efectuados e com os resultados obtidos pelo modelo mesoscópico, podemos indicar desde já três áreas de intervenção que permitirão melhorar o seu desempenho, aproximando-o mais daquilo que supomos que seja o mundo real.

### 6.5.1 Propriedades moleculares

As energias associadas à injeção de cargas nas moléculas padecem de erros sistemáticos devidos ao método de cálculo, mas podem ser substituídos por valores mais correctos ou mais fiáveis, assim eles sejam conhecidos.

Muito simplista, o modelo aceita no máximo duas cargas em cada cadeia e ainda não contempla a energia necessária à injeção de uma segunda carga numa cadeia; também não faz depender a energia de injeção da carga da estrutura molecular (de acordo com o esquema da Figura 5.57); já para não falar na total omissão da possibilidade da formação de excitações. Além disso, as cargas injectadas são consideradas pontuais. Seguramente, uma distribuição discreta das cargas ao longo das cadeias, traria diferenças relativamente à situação actual.

Todas estas sugestões poderiam enriquecer o modelo mesoscópico, mas implicariam uma complexidade tal que poderiam comprometer o seu desempenho ou mesmo inviabilizar o seu funcionamento. Deve por isso ser cautelosa a introdução das propriedades moleculares calculadas.

### 6.5.2 Construção de microestruturas

O processo de construção de microestruturas necessita de ser revisto para que permita preencher homogeneamente o espaço, evitando a criação de regiões de menor densidade, como ocorreu na construção das redes do Tipo II.

A resolução deste problema permitirá criar um outro tipo de microestruturas

em que as cadeias são paralelas entre si, como no Tipo II, mas agora paralelas aos eléctrodos. A uniformização do comprimento das cadeias ligadas aos eléctrodos e a imposição de que todas sejam orientadas segundo a direcção perpendicular a esses mesmos eléctrodos serão certamente de grande utilidade para a obtenção deste novo tipo de redes poliméricas. Além disso, se às cadeias ligadas aos eléctrodos for atribuído um comprimento elevado, isso poderá contribuir para a diminuição do número de recombinações que acontecem perto dos eléctrodos [100], pois a polarização dos eléctrodos devida às cargas imagem pode não ser suficiente para reter as cargas injectadas nessas cadeias.

Posteriormente, será de todo o interesse poder construir redes poliméricas não homogéneas, isto é, constituídas por camadas com características diferentes em termos de morfologia e textura, podendo mesmo conter várias regiões cristalinas, prestando especial atenção às interfaces entre essas regiões por forma a preencher eficazmente as fronteiras. Indo ao encontro dos mais recentes desenvolvimentos e das actuais tendências, pode até atribuir-se a cada camada um polímero diferente de modo a que cada camada desempenhe um papel específico no funcionamento do dispositivo simulado [111][112].

A substituição das cadeias filiformes consideradas até agora, por moléculas planares ou tridimensionais, a inclusão de cadeias laterais, a admissão de ligações intermoleculares e a introdução de poros e de inclusões inertes ou reactivas são melhoramentos que, a seu tempo, poderão tornar-se pertinentes.

Aumentar a densidade das redes poliméricas para valores mais consentâneos com a realidade, é algo que depende essencialmente da potência de cálculo disponível, pois mais cadeias no mesmo volume exigem mais memória e mais capacidade de processamento.

### **6.5.3 Regras de injeção, transporte e recombinação de cargas**

Os processos de injeção e recolha de cargas pelos eléctrodos podem ser tornados mais complexos, mas é de toda a conveniência manter a sua actual simplicidade enquanto não evoluir substancialmente a compreensão dos mecanismos e dos factores que afectam a condução e a recombinação de cargas.

Se uma segunda carga é injectada numa cadeia, não é forçoso que se recombine com a primeira se tiverem sinais opostos, ou que se coloquem em extremos opostos da cadeia se tiverem o mesmo sinal. Como vimos (Figura 5.40), o campo eléctrico ao longo da molécula pode ser suficientemente intenso para vencer a repulsão electrostática entre as cargas, permitindo que se aproximem. Também temos já indícios de que campos muito intensos podem levar à separação de duas cargas de sinal oposto, colocando-se cada uma em sua extremidade da cadeia, contrariando a atracção de Coulomb.

A admissão de que duas ou mais cargas podem saltar para a mesma cadeia simultaneamente, isto é, na mesma iteração, pode ter importantes consequências.

Todavia, não é trivial introduzir essa alteração.

Até agora, o único critério de recombinação de cargas passa pela presença de duas cargas de sinal oposto na mesma cadeia. Como acabámos de ver, esse critério é demasiado radical e pode ser moderado. Por outro lado, podem ocorrer recombinações de cargas localizadas em moléculas vizinhas [100]. Deve, portanto, ser feita a redefinição dos critérios que permitam decidir se um dado par de cargas se vai recombinar ou não. Além disso, é necessário estabelecer as regras para determinar se uma recombinação é radiativa ou não. Nem sempre é fácil. No PDA, por exemplo, há evidências experimentais de que as recombinações radiativas só ocorrem em cadeias mais curtas que um determinado comprimento [113]. No PPV, pelo contrário, há dados experimentais que apontam para que seja em cadeias longas que preferencialmente se dão recombinações radiativas [114].

Seria útil poder incluir a dependência do spin das cargas injectadas nas taxas de transferência. Isso ajudaria à determinação do tipo de excitações criados [115][116], permitindo identificar algumas recombinações não radiativas, pelo menos.

A formulação adoptada para os factores que permitem calcular as taxas de transferência de cargas entre moléculas tem como ponto forte a sua simplicidade, mas é demasiado intuitiva. Seria desejável obter formulações mais fundamentadas sem que se perdesse a agilidade e a inteligibilidade que o método actual proporciona. Neste contexto, podemos sugerir que as constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ , das expressões (6.3) a (6.6), sejam substituídas por parâmetros que permitam graduar as diversas con-

tribuições para as taxas de transferência de cargas entre cadeias segundo o tipo de microestrutura, o polímero utilizado, etc.

## Apêndice A

# Tabelas de energias

## A.1 Injeção de cargas e relaxação estrutural

### PDA

Tabela A.1 - PDA: energia de injeção (eV)

n	Q=-3 M=2	Q=-2 M=3	Q=-2 M=1	Q=-1 M=2	Q=1 M=2	Q=2 M=1	Q=2 M=3	Q=3 M=2
1	28.121	12.933	10.972	2.034	11.447	29.853	30.766	55.762
2	17.914	7.529	7.254	0.865	10.123	25.669	27.104	47.588
3	13.545	5.300	5.406	0.384	9.530	23.633	26.033	
4	10.626	3.712	4.400	0.137	9.233	22.506	22.246	38.507
5	8.538	2.671	3.770	0.008	9.071	21.814	21.091	36.187
6	6.895	1.988	3.379	-0.061	8.991	21.383	20.316	34.507
7	5.673	1.505	3.106	-0.101	8.942	21.078	19.764	33.224
8	4.724	1.149	2.937	-0.122	8.912	20.856	19.356	32.215
9	3.991	0.875		-0.134	8.898		19.058	31.422
10	3.397	0.674		-0.139	8.887		18.827	30.771
11	2.918	0.521		-0.145	8.883		18.652	30.242
12	2.521	0.407		-0.147	8.878		18.517	29.803
13	2.182	0.314		-0.147	8.871		18.408	29.435
14	1.866	0.229		-0.158	8.891		18.352	29.172
15	1.645	0.180		-0.155	8.879		18.245	28.873
16	1.460	0.112		-0.154	8.882		18.194	28.636

Tabela A.2 - PDA: energia de relaxação (eV)

n	Q=-3 M=2	Q=-2 M=3	Q=-2 M=1	Q=-1 M=2	Q=1 M=2	Q=2 M=1	Q=2 M=3	Q=3 M=2
1			-1.736	-0.421	-0.440			
2	-1.505	-0.719	-1.723	-0.373	-0.405			
3	-1.616	-0.772	-1.799	-0.406	-0.405	-1.803		
4	-1.567	-0.758	-1.891	-0.417	-0.413	-1.841	-0.768	
5	-1.502	-0.726	-1.912	-0.413	-0.404	-1.874	-0.767	-1.642
6	-1.375	-0.772	-1.952	-0.422	-0.408	-1.873	-0.764	-1.526
7	-1.280	-0.794	-1.918	-0.421	-0.407	-1.797	-0.790	-1.393
8	-1.221	-0.814	-1.881	-0.422	-0.399	-1.741	-0.794	-1.296
9	-1.208	-0.817		-0.413	-0.397		-0.808	-1.248
10	-1.205	-0.815		-0.416	-0.404		-0.814	-1.258
11	-1.215	-0.824		-0.415	-0.403		-0.809	-1.245
12	-1.195	-0.825		-0.418	-0.403		-0.781	-1.222
13	-1.243	-0.846		-0.425	-0.402		-0.823	-1.214
14	-1.224	-0.828		-0.397	-0.399		-0.881	-1.233
15	-1.210	-0.847		-0.412	-0.410		-0.803	-1.232
16	-1.257	-0.832		-0.424	-0.414		-0.838	-1.189



Tabela A.3 - PDA: energia dos polarões (eV)

n	Q=-3 M=2	Q=-2 M=3	Q=-2 M=1	Q=-1 M=2	Q=1 M=2	Q=2 M=1	Q=2 M=3	Q=3 M=2
1			9.236	1.613	11.007			
2	16.408	6.810	5.531	0.491	9.718			
3	11.929	4.528	3.607	-0.022	9.125	21.830		
4	9.060	2.953	2.509	-0.279	8.820	20.665	21.479	
5	7.036	1.945	1.858	-0.404	8.667	19.939	20.324	34.545
6	5.519	1.216	1.427	-0.483	8.583	19.510	19.552	32.981
7	4.393	0.712	1.188	-0.522	8.536	19.282	18.974	31.832
8	3.502	0.336	1.056	-0.544	8.513	19.115	18.563	30.919
9	2.783	0.059		-0.547	8.502		18.250	30.173
10	2.193	-0.141		-0.555	8.484		18.013	29.513
11	1.702	-0.302		-0.559	8.480		17.843	28.997
12	1.326	-0.418		-0.565	8.475		17.735	28.581
13	0.939	-0.533		-0.572	8.469		17.584	28.221
14	0.641	-0.600		-0.556	8.492		17.472	27.939
15	0.435	-0.667		-0.567	8.469		17.442	27.641
16	0.203	-0.719		-0.578	8.468		17.356	27.448

Tabela A.4 - PDA: energia dos defeitos estruturais (eV)

n	Q=-3 M=2	Q=-2 M=3	Q=-2 M=1	Q=-1 M=2	Q=1 M=2	Q=2 M=1	Q=2 M=3	Q=3 M=2
1			1.809	0.449	0.563			
2	1.531	0.742	1.886	0.410	0.512			
3	1.891	0.831	1.921	0.477	0.511	1.985		
4	2.174	0.759	2.277	0.472	0.509	2.258	0.810	
5	2.057	0.863	2.389	0.464	0.462	2.301	0.789	2.095
6	1.660	0.806	2.565	0.471	0.544	2.421	0.918	2.360
7	1.471	0.915	2.623	0.474	0.540	2.851	0.962	1.907
8	1.496	0.890	2.821	0.474	0.463	2.935	0.817	1.471
9	1.439	0.869		0.460	0.439		0.847	1.597
10	1.410	0.903		0.476	0.453		0.867	1.346
11	1.387	0.924		0.442	0.455		0.974	1.354
12	1.441	0.961		0.468	0.459		1.012	1.400
13	1.323	0.914		0.469	0.467		0.893	1.295
14	1.322	0.937		0.498	0.560		0.940	1.422
15	1.358	0.953		0.450	0.475		0.978	1.417
16	1.367	0.917		0.456	0.486		0.953	1.373

## PPV

Tabela A.5 - PPV: energia de injeção (eV)

	Q=-3	Q=-2	Q=-2	Q=-1	Q=1	Q=2	Q=2
n	M=2	M=3	M=1	M=2	M=2	M=1	M=3
1	24.856	10.393	10.565	1.941	11.597	29.849	
2	15.470	6.238	5.971	0.569	9.857	24.491	
3	10.497	3.675	4.287	0.140	9.328	22.575	24.062
4	7.702	2.386	3.548	0.000	9.089	21.609	20.798
5	5.821	1.595		-0.066	8.984		19.912
6	4.537	1.107		-0.092	8.939		19.337
7	3.643	0.805		-0.089	8.880		18.934
8	2.953	0.591		-0.097	8.880		18.676
9	2.398	0.423		-0.111	8.911		18.527
10	2.000	0.317		-0.107	8.900		18.401
11	1.679	0.234		-0.107	8.899		18.306
12	1.429	0.176		-0.108	8.899		18.235
13	1.232	0.137		-0.109	8.899		18.183
14		0.097		-0.109	8.899		18.139
15		0.070		-0.108	8.899		18.104
16		0.048		-0.109	8.898		18.078

Tabela A.6 - PPV: energia de relaxação (eV)

	Q=-3	Q=-2	Q=-2	Q=-1	Q=1	Q=2	Q=2
n	M=2	M=3	M=1	M=2	M=2	M=1	M=3
1	-1.445	-0.600	-1.269	-0.306	-0.363	-1.319	
2	-1.432	-0.590	-1.374	-0.317	-0.356	-1.419	
3	-1.306	-0.593	-1.403	-0.335	-0.343	-1.425	-2.263
4	-1.187	-0.667	-1.432	-0.348	-0.317	-1.296	-0.543
5	-1.084	-0.638		-0.322	-0.296		-0.655
6	-0.983	-0.636		-0.311	-0.284		-0.613
7	-0.993	-0.644		-0.320	-0.285		-0.623
8	-1.027	-0.654		-0.319	-0.282		-0.603
9	-0.951	-0.638		-0.315	-0.293		-0.598
10	-0.964	-0.638		-0.317	-0.273		-0.592
11	-0.972	-0.642		-0.314	-0.278		-0.595
12	-0.975	-0.641		-0.317	-0.279		-0.599
13	-0.978	-0.651		-0.318	-0.284		-0.592
14		-0.646		-0.315	-0.284		-0.570
15		-0.650		-0.316	-0.284		-0.566
16		-0.647		-0.293	-0.286		-0.577

Tabela A.7 - PPV: energia dos polarões (eV)

n	Q=-3 M=2	Q=-2 M=3	Q=-2 M=1	Q=-1 M=2	Q=1 M=2	Q=2 M=1	Q=2 M=3
1	23.411	9.793	9.296	1.635	11.233	28.531	
2	14.038	5.648	4.597	0.252	9.502	23.072	
3	9.191	3.081	2.884	-0.195	8.985	21.150	21.799
4	6.515	1.718	2.116	-0.348	8.772	20.314	20.256
5	4.737	0.957		-0.388	8.688		19.256
6	3.553	0.471		-0.403	8.655		18.725
7	2.650	0.161		-0.410	8.595		18.311
8	1.926	-0.063		-0.417	8.598		18.073
9	1.447	-0.215		-0.426	8.617		17.930
10	1.037	-0.321		-0.424	8.627		17.809
11	0.707	-0.408		-0.421	8.621		17.711
12	0.455	-0.465		-0.425	8.620		17.637
13	0.254	-0.514		-0.427	8.615		17.592
14		-0.548		-0.423	8.615		17.569
15		-0.579		-0.424	8.615		17.538
16		-0.599		-0.402	8.612		17.501

Tabela A.8 - PPV: energia dos defeitos estruturais (eV)

n	Q=-3 M=2	Q=-2 M=3	Q=-2 M=1	Q=-1 M=2	Q=1 M=2	Q=2 M=1	Q=2 M=3
1	1.725	0.623	1.342	0.351	0.356	1.336	
2	1.690	0.638	1.471	0.324	0.381	1.424	
3	1.499	0.562	1.644	0.324	0.297	1.686	0.565
4	1.292	0.684	1.639	0.329	0.297	1.842	0.607
5	1.175	0.708		0.345	0.405	1.820	0.652
6	1.040	0.656		0.339	0.315		0.627
7	1.186	0.641		0.328	0.305		0.646
8	1.038	0.714		0.321	0.316		0.703
9	0.972	0.657		0.334	0.317		0.760
10	0.971	0.663		0.355	0.403		0.611
11	1.003	0.660		0.359	0.389		0.700
12	0.985	0.662		0.343	0.403		0.694
13	0.984	0.662		0.344	0.368		0.645
14	0.984	0.666		0.341	0.354		0.780
15	0.851	0.696		0.347	0.344		0.901
16	1.012	0.709		0.350	0.329		0.785

## A.2 Injecção de segunda carga

Energias de injeção de segunda carga em moléculas com uma carga e relaxadas<sup>1</sup>

**Tabela A.9 - PDA: energia de injeção de segunda carga (eV)**

<i>n</i>	Carga inicial Q=-1			Carga inicial Q=+1		
	Q=-2 M=3	Q=-2 M=1	Q=0 M=1	Q=0 M=1	Q=2 M=1	Q=2 M=3
	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>I</i>	<i>A</i>	<i>I</i>	<i>I</i>
1	10.283	8.051	-1.165	-10.445	17.513	18.694
2	6.813	5.553	-0.082	-9.206	14.656	17.319
3	5.040	4.118	0.499	-8.614	13.208	15.948
4	3.752	3.353	0.751	-8.311	12.375	13.157
5	2.926	2.907	0.869	-8.205	11.916	12.237
6	2.384	2.609	0.954	-8.039	11.538	11.567
7	1.999	2.433	0.996	-7.996	11.344	11.126
8	1.727	2.326	1.018	-8.050	11.281	10.841
9	1.552	2.282	1.007	-8.063	11.230	10.625
10	1.425	2.230	1.031	-8.031	11.161	10.475
11	1.306	2.223	1.002	-8.024	11.125	10.366
12	1.242		1.033	-8.016	11.100	10.288
13	0.778		1.041	-8.001	11.360	9.853
14	0.779		1.053	-7.932	11.168	9.821
15	0.721		1.017	-7.994	11.490	9.757
16	0.658		1.034	-7.982	11.271	9.742

**Tabela A.10 - PPV: energia de injeção de segunda carga (eV)**

<i>n</i>	Carga inicial Q=-1			Carga inicial Q=+1		
	Q=-2 M=3	Q=-2 M=1	Q=0 M=1	Q=0 M=1	Q=2 M=1	Q=2 M=3
	<i>A</i>	<i>A</i>	<i>I</i>	<i>A</i>	<i>I</i>	<i>I</i>
1	8.600	7.966	-1.284	-10.877	17.599	18.787
2	5.773	4.750	0.072	-9.121	13.925	16.441
3	3.650	3.474	0.519	-8.688	12.614	13.189
4	2.557	2.894	0.677	-8.475	11.970	11.923
5	1.914	2.647	0.733	-8.283	11.528	11.089
6	1.548	2.695	0.742	-8.340	11.441	10.684
7	1.297		0.738	-8.289	11.359	10.368
8	1.155		0.738	-8.282		10.161
9	0.909		0.760	-8.301		10.040
10	0.788		0.779	-8.224		9.881
11	0.657		0.780	-8.232		9.650
12	0.575		0.767	-8.218		9.651
13	0.502		0.771	-8.247		9.485
14	0.446		0.765	-8.261		9.490
15	0.396		0.771	-8.271		9.399
16	0.361		0.752	-8.283		9.431

<sup>1</sup>As energias das Tabelas A.9 e A.10 são referidas às energias das moléculas com a carga indicada e relaxadas.

## Lista de Figuras

4.1	Diagrama de fluxo do programa CHEMOS. . . . .	54
5.1	Unidade estrutural do PDA. . . . .	63
5.2	Unidade estrutural do PPV. . . . .	63
5.3	Molécula de PDA com dezasseis unidades estruturais. . . . .	64
5.4	Molécula de PPV com oito unidades estruturais. . . . .	64
5.5	Padrão de dimerização da molécula de PDA com 16 monómeros. . . .	68
5.6	Padrão de dimerização da molécula de PPV com 16 monómeros. . .	68
5.7	PDA - distribuição da carga de Mulliken pelos elementos químicos. .	69
5.8	PPV - distribuição da carga de Mulliken pelos elementos químicos. .	69
5.9	Dimerização da molécula de PDA com 16 monómeros e uma carga injectada. . . . .	73
5.10	Dimerização da molécula de PPV com 16 monómeros e uma carga injectada. . . . .	74
5.11	Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PDA com 16 monómeros devida à injeção de um e de três electrões. . . . .	74
5.12	Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PDA com 16 monómeros devida à injeção de dois electrões. . . . .	75
5.13	Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PPV com 16 monómeros devida à injeção de um electrão. . . . .	75
5.14	Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PPV com 16 monómeros devida à injeção de dois electrões. . . . .	76
5.15	Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PPV com 16 monómeros devida à injeção de três electrões. . . . .	76
5.16	Carga de Mulliken dos átomos de carbono no PPV com 16 monómeros.	79
5.17	Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio no PPV com 16 monómeros.	80
5.18	Carga de Mulliken dos átomos de carbono no PDA com 16 monómeros.	80
5.19	Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio no PDA com 16 monómeros.	81
5.20	Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e uma carga injectada. . . . .	82

5.21	Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e dois electrões injectados. . . . .	83
5.22	Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e três electrões injectados. . . . .	83
5.23	Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e um electrão injectado. . . . .	84
5.24	Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e dois electrões injectados. . . . .	84
5.25	Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PPV com 16 monómeros e três electrões injectados. . . . .	85
5.26	Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PPV com 16 monómeros e uma carga injectada. . . . .	85
5.27	Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PPV com 16 monómeros e duas cargas injectadas. . . . .	86
5.28	Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PPV com 16 monómeros e três electrões injectados. . . . .	86
5.29	Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e um electrão injectado. . . . .	87
5.30	Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e dois electrões injectados. . . . .	87
5.31	Carga de Mulliken dos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e três electrões injectados. . . . .	88
5.32	Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e um electrão injectado. . . . .	88
5.33	Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e dois electrões injectados. . . . .	89
5.34	Variação da carga de Mulliken nos átomos de carbono de uma molécula de PDA com 16 monómeros e três electrões injectados. . . . .	89
5.35	Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PDA com 16 monómeros e uma carga injectada. . . . .	90
5.36	Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PDA com 16 monómeros e duas cargas injectadas. . . . .	90
5.37	Carga de Mulliken dos átomos de hidrogénio de uma molécula de PDA com 16 monómeros e três cargas injectadas. . . . .	91
5.38	PDA: variação da carga armazenada nos átomos de carbono em cada monómero . . . . .	92
5.39	PPV: variação da carga armazenada nos átomos de carbono em cada monómero . . . . .	92
5.40	Dinâmica de um bipolarão no PPV. . . . .	99
5.41	Dimerização comparada. . . . .	100
5.42	Evolução no tempo da dimerização. . . . .	100
5.43	Estimativa da mobilidade de carga no PDA. . . . .	101

5.44	Estimativa da mobilidade de carga no PPV. . . . .	101
5.45	Regimes de mobilidade de carga. . . . .	102
5.46	Processo de excitação por injeção de uma carga (I). . . . .	107
5.47	Processo de excitação por injeção de uma carga (II). . . . .	109
5.48	Processo de excitação por injeção de uma carga (III). . . . .	109
5.49	PDA: energia de injeção de cargas. . . . .	111
5.50	PDA: energia de relaxação estrutural. . . . .	111
5.51	PDA: energia por polarão. . . . .	112
5.52	PDA: energia dos defeitos estruturais. . . . .	112
5.53	PPV: energia de injeção de cargas. . . . .	113
5.54	PPV: energia de relaxação estrutural. . . . .	113
5.55	PPV: energia por polarão. . . . .	114
5.56	PPV: energia dos defeitos estruturais. . . . .	114
5.57	Processos de excitação óptica, de injeção de cargas e de relaxação estrutural. . . . .	119
6.1	Parâmetros de separação entre moléculas de PPV. . . . .	127
6.2	Microestrutura de Tipo 1 . . . . .	131
6.3	Tipo I: distribuição de comprimentos das cadeias. . . . .	132
6.4	Distribuição de comprimentos das cadeias ligadas aos eléctrodos. . . . .	132
6.5	Distribuição angular das cadeias ligadas aos eléctrodos. . . . .	133
6.6	Rede polimérica e as oito réplicas envolventes com uma carga injectada. . . . .	137
6.7	Número de recombinações médio por cadeia em função da posição $z$ . . . . .	145
6.8	Eficiência de recombinação ao longo do tempo. . . . .	146
6.9	Recombinações em dez amostras do Tipo I e do Tipo II. . . . .	147
6.10	Tipo II: distribuição das recombinações pelos comprimentos das cadeias. . . . .	149
6.11	Número de recombinações médio por cadeia em função da sua orientação. . . . .	151
6.12	Tipo I: Histogramas de ocorrências em $X$ . . . . .	153
6.13	Tipo I: Histogramas de ocorrências em $Z$ . . . . .	154
6.14	Recombinações que ocorrem nas cadeias não ligadas aos eléctrodos. . . . .	158
6.15	Tipo I, 2 cargas/iteração: fracção das cargas recombinadas, retidas e recolhidas. . . . .	160
6.16	Tipo I, 0.4 cargas/iteração: fracção das cargas recombinadas, retidas e recolhidas. . . . .	160
6.17	Tipo II, 0.4 cargas/iteração: fracção das cargas recombinadas, retidas e recolhidas. . . . .	161
6.18	Fracções de cargas recombinadas, recolhidas e presentes nas amostras do Tipo I, ao longo do tempo. . . . .	162
6.19	Distribuição das injeções pelas cadeias ligadas aos eléctrodos. . . . .	163
6.20	Distribuição dos electrões e das lacunas ao longo da direcção $Z$ . . . . .	167
6.21	Distribuição da componente do campo eléctrico paralela à direcção das cadeias numa rede do Tipo I. . . . .	169

## Bibliografia

- [1] C. K. Chiang, C. R. Fincher Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
- [2] A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 125 (2002) 11.
- [3] H. Shirakawa, *Synth. Met.* 125 (2002) 3.
- [4] A. J. Heeger, *Synth. Met.* 125 (2002) 23.
- [5] P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications - A Practical Approach*, ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda (1999).
- [6] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science* 265 (1994) 1684.
- [7] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* 401 (1999) 685.



- [8] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* 270 (1995) 1789.
- [9] J. Janata, M. Josowicz, *Nature Materials* 2 (2003) 19.
- [10] <http://www.esi-topics.com/conducting-polymers/interviews/Prof-Francis-Garnier.html>
- [11] M. Díaz-Garcia, F. Hide, B. J. Schwartz, M. R. Andersson, Q. Pei, A. J. Heeger, *Synth. Met.* 84 (1997) 455.
- [12] U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer, R. F. Mahrt, *Curr. Opin. in Sol. St. & Mater. Sci.* 5 (2001) 143.
- [13] J.H. Schön, A. Dodabalapur, Z. Bao, C. Kloc, O. Schenker, and B. Batlogg, *Nature* 410 (2001) 189.
- [14] P. Gwynne, *Phys. World* 15 6 (2002) 5, 15.
- [15] G. Brumfiel, *Nature* 417 (2002) 367; G. Brumfiel, *Nature* 419 (2002) 419.
- [16] [http://www.lucant.com/news\\_events/researchreview.html](http://www.lucant.com/news_events/researchreview.html)
- [17] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* 347 (1990) 539.
- [18] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C.

- Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* 397 (1999) 121.
- [19] R. Friend, J. Burroughes, T. Shimoda, *Phys. World* 12 (1999) 35.
- [20] D. Braun, *Mater. Today* 5 (2002) 32.
- [21] <http://www.philips/pt/InformationCenter/NO/>
- [22] Henrique Carreiro, *Computadores*, suplemento do jornal *Público*, 21 de Abril (2003) 4.
- [23] [http://www.ilight.com/duPontolight/public/techno\\_ilight\\_benefits.cfm](http://www.ilight.com/duPontolight/public/techno_ilight_benefits.cfm)
- [24] H. Becker, H. Spreitzer, W Kreuder, E. Kluge, H. Vestweber, H. Schenk, K. Treacher, *Synth. Met.* 122 (2001) 105.
- [25] [http://www.covion.com/technology/performance\\_data.html](http://www.covion.com/technology/performance_data.html)
- [26] H. Kobayashi, S. Kanbe, S. Seki, H. Kigchi, M. Kimura, I. Yudasaka, S. Miyashita, T. Shimoda, C. R. Towns, J. H. Burroughes, R. H. Friend, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 125.
- [27] A. Sempel, M. Büchel, *Organic Electronics* 3 (2002) 89.
- [28] J. Pople, D. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, ed. McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.
- [29] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2471.

- [30] D. S. Wallace, *Electron-Lattice Coupling in Conjugated Polymers*, D. Phil. Thesis, University of Oxford, Inglaterra (1989).
- [31] M. Plack, *Ann. der Phys.* 4 (1901) 553.
- [32] A. Einstein, *Ann. der Phys.* 17 (1905) 132.
- [33] A. Stanton, *Nature* 53 (1896) 274, tradução de *Über eine neue Art von Strahlen* por W. C. Röntgen, *Sitzungsberichte der Phys. Mediz. Gesellschaft zu Würzburg* 137 (1895) 132.
- [34] H. Becquerel, *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, Paris, 122 (1896) 420 e 126 (1896) 1086.
- [35] P. Zeeman, *Nature* 55 (1897) 347.
- [36] J. J. Thomson, *Nature* 55 (1897) 453.
- [37] C. Davisson, L. H. Germer, *Nature* 119 (1927) 560.
- [38] M. Born, *Física Atômica*, 4<sup>a</sup> Edição, ed. Fundação Calouste Gulbenkian (1986).
- [39] E. Segrè, *From X-Rays to Quarks*, ed. W. H. Freeman and Company, New York (1980). Edição original: *Personaggi e Scoperte nella Fisica Contemporanea*, ed. Mondadori, Milan (1976).
- [40] P. A. M. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*, 4<sup>a</sup> Edição, ed. W. Marshall, D. H. Wilkinson, Oxford University Press, London (1958).

- [41] M. Karplus, R. N. Porter, *Atoms and Molecules - An Introduction for Students of Physical Chemistry*, ed. W. A. Benjamin, Inc., New York (1970).
- [42] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84 (1927) 457.
- [43] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928) 89, 111, 426.
- [44] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 35 (1930) 509.
- [45] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) 126.
- [46] Marta M. D. Ramos, *Theory of Processes at Surfaces and Interfaces*, D. Phil. Thesis, University of Oxford, Inglaterra (1992).
- [47] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
- [48] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 36 (1930) 57.
- [49] R. G. Parr, *J. Chem Phys.* 20 (1952) 239.
- [50] J. N. Murrell, A. J. Harget, *Semi-empirical Self-consistent-field Molecular Orbital Theory of Molecules*, ed. John Wiley & Sons Ltd. (1972).
- [51] A. M. Stoneham, *Theory of Defects in Solids*, ed. H. Fröhlich, A. J. Heeger, P. B. Hirsch, N. F. Mott, Oxford University Press, New York (1975).
- [52] P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2<sup>a</sup> Edição, Oxford University Press, New York (1983).

- [53] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York (1990).
- [54] L. Verlet, *Phys. Rev.* 158 (1967) 98.
- [55] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 637.
- [56] D. S. Wallace, A. M. Stoneham, W. Hayes, A. J. Fisher, A. H. Harker, *J. Phys.: Condens. Matter*, 3 (1991) 3879.
- [57] A. H. Harker, S. B. Lyon, AERE-R8598 (1979).
- [58] A. Loftus, *Mol. Phys.* 5 (1962) 105.
- [59] J. Gerratt, I. M. Mills, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 1719 e 1730.
- [60] P. Pulay, *Mol. Phys.* 17 (1969) 197.
- [61] P. Pulay, F. Török, *Mol. Phys.* 25 (1973) 1153.
- [62] *Electrical Properties of Polymers*, ed. D. A. Seanor, Academic Press, Inc., New York, EUA (1982).
- [63] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1698.
- [64] W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 2099; errata *Phy. Rev B* 28 (1983) 1138.

- [65] D. S. Wallace, A. M. Stoneham, W. Hayes, A. J. Fisher, A. Testa, *J. Phys.: Condens. Matter*, 3 (1991) 3905.
- [66] H. Naarmann, P. Strohrriegel, *Handbook of Polymer Synthesis - Part B*, ed. H. Kricheldorf, Marcel Dekker, Inc., New York, EUA (1992).
- [67] R. McDonald, T Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4669.
- [68] G. Wnek, J. Chien, F. Karasz, C. Lillya, *Polymer* 20 (1979) 1441.
- [69] M. M. D. Ramos, A. M. Stoneham, A. P. Sutton, *Synth. Met.* 67 (1994) 137.
- [70] M. M. D. Ramos, J. P. P. Almeida, *Comp. Mater. Sci.* 10 (1998) 184.
- [71] M. M. D. Ramos, A. M. Stoneham, *Proceedings of the 3rd International Conference on Electric Charge in Solid Insulators*, suplemento da revista *Le Vide: science, techniques et applications*, ed. Gilles Damamme (1998).
- [72] J. L. Bredas, *Adv. Mater.* 7 (1995) 263.
- [73] J. del Nero, C. P. de Melo, *Synth. Met.* 121 (2001) 1741.
- [74] P. G. Costa, R. G. Dandrea, E. M. Conwell, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 1800.
- [75] B. B. Champagne, J. F. Pfanstiel, D. F. Plusquellic, D.W. Partt, W. M. van Herpen, W. L. Meerts, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6.
- [76] *Conjugated Polymers*, ed. J. L. Brédas, R. Silbey, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda (1991).

- [77] T. Granier, E. L. Thomas, D. R. Gagnon, F. E. Karasz, R. W. Lenz, *J. Polym. Sci. Part B* 24 (1986) 2793.
- [78] A. J. Fisher, W. Hayes, D. S. Wallace, *J. Phys.: Condens. Mater* 1 (1989) 5567.
- [79] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 4<sup>a</sup> Edição, ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1991).
- [80] M. Sasai, H. Fukutome, *Sol. St. Comm.* 58 (1986) 735.
- [81] S. Kuroda, T. Noguchi, T. Ohnishi, *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994) 286.
- [82] Y. Shimoi, S. Abe, S. Kuroda, K. Murata, *Sol. St. Comm.* 95 (1995) 137.
- [83] E. Lebedev, Th. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg, W. Brütting, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2686.
- [84] E. Pinotti, A. Sassella, A. Borghesi, R. Tubino, *Synth. Met.* 122 (2001) 169.
- [85] H. M. Lee, D. K. Oh, C. H. Lee, C. E. Lee, D. W. Lee, J.-I. Jin, *Synth. Met.* 119 (2001) 473.
- [86] C. E. Lee, J. W. Jang, H. M. Lee, D. K. Oh, C. H. Lee, D. W. Lee, J.-Il Lee, *Cur. Appl. Phys.* 1 (2001) 107.
- [87] P. W. M. Blom, M. J. M. de Jong, J. J. M. Vleggaar, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 3308.
- [88] P. W. M. Blom, H. C. F. Martens, J. N. Huiberts, *Synth. Met.* 121 (2001) 1621.

- [89] H. C. F. Martens, O. Hilt, H. B. Brom, P. W. M. Blom, J. N. Huiberts, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 86601.
- [90] G. Malliaras, J. R. Salem, P. J. Brock, J. C. Scott, *Phys. Rev. B* 58 (1998) R13411.
- [91] J. C. Scott, P. J. Brock, J. R. Salem, S. Ramos, G. Malliaras, S. Carter, L. Bozano, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 289.
- [92] G. Paasch, W. Riess, S. Karg, M. Meier, M. Schwoerer, *Synth. Met.* 67 (1994) 177.
- [93] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, D. L. Smith, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 833.
- [94] C. D. J. Blades, A. B. Walker, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 335.
- [95] E. Tutiš, M. N. Bussac, B. Masenelli, M. Carrard, L. Zuppiroli, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 430.
- [96] A. M. Stoneham, J. H. Harding, *Nature Materials* 2 (2003) 77.
- [97] V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, Y. H. Tak, H. Bässler, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 848.
- [98] U. Wolf, V. I. Arkhipov, H. Bässler, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 7507.
- [99] A. Kambili, A. B. Walker, *Phys. Rev. B* 63 (2000) 12201.



- [100] A. M. Stoneham, M. M. D. Ramos, *J. Phys.: Condens. Mater* 13 (2001) 2411.
- [101] A. M. Stoneham, M. M. D. Ramos, A. M. Almeida, H. M. G. Correia, R. M. Ribeiro, H. Ness, A. J. Fisher, *J. Phys.: Condens. Mater* 14 (2002) 9877.
- [102] S. J. Martin, A. Kambili, A. B. Walker, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 165214.
- [103] A. B. Walker, A. Kambili, S. J. Martin, *J. Phys.: Condens. Mater* 14 (2002) 9825.
- [104] D. Chen, M. J. Winokur, M. A. Masse, F. E. Karasz, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 6759.
- [105] M. A. Masse, D. C. Martin, E. L. Thomas, F. E. Karasz, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 311.
- [106] S. K. Mendiratta, *Introdução ao Electromagnetismo*, ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1984).
- [107] J.-W. van der Horst, P. A. Bobbert, M. A. J. Michels, H. Baessler, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 6950.
- [108] M. M. D. Ramos, A. M. Stoneham, *Comp. Mater. Sci.* 17 (2000) 260.
- [109] R. M. Ribeiro, M. M. D. Ramos, A. M. Almeida, H. M. G. Correia, J. Silva, A. M. Stoneham, *Proceedings of MRS Fall Meeting 2002*, Boston, (a publicar em 2003).

- [110] E. Lebedev, S. Forero, W. Brütting, M. Schwoerer, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 345.
- [111] F. Cacialli, A. M. Stoneham, *J. Phys.: Condens. Mater* 14 (2002) V9.
- [112] E. Tutiš, D. Berner, L. Zuppiroli, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 4594.
- [113] H. Sixl, *Polydiacetylene*, ed. D. Bloor, Nijhoff, Amsterdam (1984).
- [114] M. Wohlgenannt, X. M. Jiang, Z. V. Vardeny, R. A. J. Janssen, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 197401.
- [115] J. S. Wilson, A. S. Dhoot, A. J. A. B. Seeley, M. S. Khan, A. Köhler, R. H. Friend, *Nature* 413 (2001) 828.
- [116] Z. Shuai, D. Beljonne, R. J. Silbey, J. L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 131.